
4020

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

168000-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME

MAI 1965



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 MAI 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. EDMOND SERGENT fait hommage d'une plaquette de bronze à l'effigie d'ÉMILE MAUPAS (2 juillet 1842-1916), qui fut Correspondant de l'Académie des Sciences.

Le Directeur de l'équipement de l'Électricité de France invite les membres de l'Académie à une visite de l'usine marémotrice de la Rance, actuellement en construction. Il demande que des suggestions lui soient faites quant à la date la plus opportune à cette présentation. M. ANDRÉ GOUGENHEIM est prié d'étudier cette question.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Font hommage de leurs Ouvrages :

— M. ALBERT POLICARD : *Les réactions inflammatoires et leur dynamique. Biologie-pathologie et pharmacodynamie.*

— M. THÉODORE MONOD : *Contribution à l'établissement d'une liste d'accidents circulaires d'origine météoritique* (*reconnue, possible ou supposée*), *cryptoexplosive*, etc.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'œuvre scientifique de Pascal*, par PIERRE COSTABEL, KOKITI HARA, JEAN ITARD, JEAN MESNARD, JACQUES PAYEN, BERNARD ROCHOT, FRANCOIS RUSSO, MICHÈLE SADOUN-GOUPIL, LUCIEN SCHELER et RENÉ TATON. Préface de RENÉ TATON.

2° *Présentation et commentaires de cartes sur le Nouveau-Québec*, par MICHEL BROCHU.

3° *Le volcanisme du Bas-Languedoc et l'aimantation thermorémanente de ses laves*, par ANTOINE SALLÈLES.

4° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A., n° R 2603 : *Quelques propriétés de la matière aux très hautes températures et fortes pressions (équation d'état, opacité)*, par ANDRÉ GERVAT (Thèse, Paris).

5° *Classical optics is a mathematical science*, par VASCO RONCHI.

6° *Croissance et réparation des fibres nerveuses vues au microcinéma*, par RAOUL-MICHEL MAY (extrait de Science Progrès, La Nature).

7° *Comparaison des teneurs en cholinestérases des fibres médullaires* in vitro *et au cours de leur embryogenèse chez le Poulet*, par RAOUL-MICHEL MAY, JEAN-PIERRE DENÈFLE et B. COURTEY (extrait du Journal de Physiologie).

8° *The circadian rhythm of self-selected rest and activity in the canary and the effects of barbiturates, reserpine, monoamine oxidase inhibitors and enforced dark periods*, par GÖRAN WAHLSTÖRM (Thèse, Uppsala).

9° *Studies on absolutely convergent Fourier series*, par INGEMAR WIK (Thèse, Uppsala).

10° *Circulation in traumatic amputation stumps. An angiographical and physiological investigation*, par UNO ERIKSON (Thèse, Uppsala).

11° *Food segregation between salmonoid species in North Sweden*, par NILS-ARVID NILSSON (Thèse, Uppsala).

12° *Ecological and physiological studies of charophytes*, par CURT FORSBERG (Thèse, Uppsala).

13° The Institution of Electrical Engineers. *Electronics Letters*, n° 1.

14° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section de Sibérie. *Les diodes tunnels et leurs applications*, par R. V. GOSTREM et G. S. ZINOVIEV.

15° Id. Id. *Conductimétrie*, par B. A. LOPATINE.

16° Id. Id. *Contrôle automatique et méthodes de mesures électriques* (travaux de la 3e conférence, 1961), Tome II.

17° Id. Institut central de méthodes mathématiques de l'Économie. Tome I, n° 1.

18° Id. Ressources végétales, Tome I, n° 1.

DÉSIGNATIONS, PRÉSENTATIONS.

M. **JEAN WYART** est désigné pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu à Freiberg, à l'occasion du deuxième centenaire de la fondation de la **BERGAKADEMIE**.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Physicien titulaire créé au budget de 1965 à l'Institut de Physique du Globe de Paris, pour la première ligne, M. **ÉDOUARD SELZER** obtient l'unanimité des 45 suffrages; pour la seconde ligne, M. **GEORGES JOBERT** obtient 38 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne............... M. **Édouard Selzer**
En seconde ligne................ M. **Georges Jobert**

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1965.

Antoine-Laurent de Jussieu « L'aimable professeur », par JOSEPH LAISSUS, in 89e *Congrès des Sociétés savantes*, Lyon, 1964; 1 tirage à part 24 cm.

Le vide, par ROBERT CHAMPEIX. Préface de M. FRANÇOIS LE LIONNAIS. Paris, Hachette, 1965; 1 vol. 21 cm.

Mendel, Darwin and Fisher (1865-1965), by Sir GAVIN DE BEER. Reprinted from *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 19, n° 2, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

Collection « Techniques économiques modernes ». Tome 11, n° 3 : *Les disparités régionales dans la croissance de l'agriculture française*, par JEAN PAUTARD. Préface de M. L. MALASSIS. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série D 86, 1963 : *Ce qu'enseigne l'histoire de la médecine*, par MARCEL FLORKIN; D 87, 1963 : *Les savants de la Renaissance et les prémisses de la sociologie*, par WALDEMAR VOISÉ; D 99, 1964 : *Galilée et l'aurore de la science moderne*, par LOUIS DE BROGLIE; 3 fasc. 18 cm.

Sveriges Statskalender 1965. Uppsala och Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryc-Keri AB; 1 vol. 20,5 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Association de Séismologie et de Physique de l'intérieur de la Terre. *Comptes rendus des séances de la XIIIe conférence réunie à Berkeley du 19 au 31 août* 1963, rédigés par J. CL. DE BREMAECKER, publiés par J.-P. ROTHÉ. Muh-Le-Roux, Strasbourg, Société nouvelle d'impression, 1964; 1 vol. 23,5cm.

Journal de Mathématiques pures et appliquées. *Systèmes laplaciens de variables aléatoires*, par PAUL LÉVY. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 tirage à part 27 cm.

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la Classe des sciences*, 5e série, Tome L, 1964-7 : *Dosage et propriétés d'alginases d'origine microbienne*, par J. FRANSSEN et CH. JEUNIAUX. Bruxelles, Palais des Académies, 1964; 1 fasc. 25,5 cm.

Le mouvement passif des substances médicamenteuses à travers les membranes cellulaires, par E. SCHOFFENIELS, in *XXIII Internationaler Kongress der Pharmazeutischen Wissenschaften*, Münster 9.-14. September 1963; 1 extrait 24 cm.

Extraits de *Biochimica et Biophysica Acta*, p. 153, 1964 : *Sécrétion de chitinase par la muqueuse gastrique isolée*, par G. DANDRIFOSSE, E. SCHOFFENIELS et CH. JEUNIAUX; p. 165, 1964 : *Existence d'un mécanisme de transport de la chitinase à travers les membranes cellulaires*, par G. DANDRIFOSSE et E. SCHOFFENIELS; 2 extraits 24 cm.

Nature, Vol. 203, n° 4.947, 1964 : *Thermal changes in the* Nautilus *Shell*, by CH. GRÉGOIRE; 1 extrait 21 cm.

Protides of the Biological fluids, 1964. Section A. Phylogeny : *On the phylogeny of proteins* by MARCEL FLORKIN. Amsterdam, Elsevier publishing Company; 1 extrait 24 cm.

Archives internationales de Physiologie et de Biochimie, 1964, 72, p. 835 : *Constituants osmotiquement actifs des muscles adducteurs de* Gryphæa angulata *adaptée à l'eau de mer ou à l'eau saumâtre*, par S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, GH. DUCHÂTEAU-BOSSON, CH. JEUNIAUX et MARCEL FLORKIN; p. 892 : *Sur le mécanisme de la régulation de la concentration intracellulaire en acides aminés libres, chez* Eriocheir sinensis, *au cours de l'adaptation osmotique*, par MARCEL FLORKIN, GH. DUCHÂTEAU-BOSSON, CH. JEUMIAUX et E. SCHOFFENIELS; p. 907; *Alkylation de l'ADN par le myleran marqué et utilisation éventuelle de cette technique pour mesurer la grandeur des molécules d'ADN dans les cellules*, par A. PETITPAS-DEWANDRE et W. G. VERLY; 1965, 73, p. 73 : L-*glutamic acid dehydrogenase activity in the gills of* Palinurus vulgaris *Latr.*, par E. SCHOFFENIELS; p. 144 : *Consommation d'oxygène et synthèse des acides aminés*, par R. GILLES et E. SCHOFFENIELS; p. 157 : *Sur l'oxy-*

dation du nicotinamide adénine dinucléotide réduit par un extrait de muscles d'Écrevisse, par E. SCHOFFENIELS; p. 160 : *L'activité adénosine triphosphatasique des globules rouges humains*, par P. WINS et E. SCHOFFENIELS; 7 fasc. 24 cm.

Année géophysique internationale. Expédition internationale de l'Océan indien. *Recueil des cartes* 1965. *Circulation superficielle dans l'Océan indien*, d'après des mesures faites de 1955 à 1963 au moyen de l'appareil de mesure des courants à électrodes remorquées (G. E. K.). Paris, Muséum national d'Histoire naturelle; 1 carton 40 cm (présenté par M. André Gougenheim).

Mental growth. A study of changes in test ability between the ages of nine and sixteen years, by GÖSTA W. BERGLUND. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1965; 1 vol. 22,5 cm.

Potential evapotranspiration. Some considerations on penman method a simpler and more accurate formula « stomatic » evaporimeter, by J. PAPADAKIS. Thèse. Buenos-Aires, by the Author, 1965; 1 fasc. 24,5 cm.

Annales de l'Institut Pasteur. Tome 108, 1965, p. 166 : *Trois modalités d'action des anticorps en immunologie virale. I. Le masquage des virus par les anticorps. Influence du récepteur sur les résultats apparents des réactions de séro-neutralisation*, par FRANCIS ROGER et ANNIE ROGER. Paris, Masson; 1 fasc. 24 cm.

Ce que pensaient de la lèpre les médeçins qui ont servi en Guyane au XVIIIe siècle, par JEAN CHAÏA, in 83e *Congrès des Sociétés savantes*, 1963 (III); 1 extrait 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Détection du tritium atmosphérique par scintillation. Évolution de sa concentration en France*, par ROLAND BIBRON. Rapport C. E. A.-R 2629. *Étude comparée du comportement au fluage de l'uranium α mono et polycristallin*, par JEAN-PIERRE ANDRÉ. Rapport C. E. A.-R 2715. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1965; 2 thèses 27 cm.

Id. *Cinétique de la réaction de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sur l'uranium*, par JEAN-PAUL SANTON. Rapport C. E. A.-R 2596. *Essai d'analyse absolue par spectrométrie de masse à étincelles*, par MICHEL DESJARDINS. Rapport C. E. A.-R 2721. Centre d'Études nucléaires de Grenoble, 1965; 2 thèses 27 cm.

De l'abstraction mathématique aux mathématiques vivantes, par GEORGES BOULIGAND. Paris, Centre économique et social de perfectionnement des cadres, s. d.; 1 fasc. 21,5 cm.

Adrien de Jussieu (1791-1853), *sa vie, son œuvre scientifique, ses amitiés littéraires*, par JEAN THÉODORIDÈS; 1 fasc. 24 cm.

Monsieur Deslandes. André-François Boureau-Deslandes, 1689-1757, par C. LAURENT. Extrait du *Bulletin de la Société archéologique du Finistère*, t. XC, 1964; 1 fasc. 20,5 cm.

Encyclopédie du froid. *La conservation par le froid des poissons, crustacés et mollusques*, par FRANCE SOUDAN, avec la collaboration de MICHEL ANQUEZ et ALAIN BÉNÉZIT, Paris, J.-B. Baillière, 1965; 1 vol. 24 cm.

Recherches spectrographiques sur les Organomagnésiens vinyliques. II. Spectres de résonance magnétique nucléaire et d'absorption infrarouge en série aliphatique, par GÉRARD J. MARTIN et MARYVONNE L. MARTIN, Extrait du *Journal of organometallic chemistry*, fasc. 2, p. 380, 1964; 1 extrait 24 cm.

Étude par résonance magnétique nucléaire et absorption infrarouge de bromures vinyliques purs et en solution, par GÉRARD J. MARTIN et MARYVONNE L. MARTIN. Extrait du *Journal de Chimie physique*, 1962, p. 1222; 1 tirage à part 27 cm.

Extraits de *La Biologie médicale*, 1962, Vol. LI, n°s 2 et 3, p. 125 : *Histophysiologie du complexe hypothalamo-hypophysaire;* 1964, Vol. LIII, n° 6 : *Histophysiologie des phénomènes sécrétoires*, par JACQUES BENOÎT, F. HAGUENAU, M. HERLANT, H. FIRKET, C. VENDRELY, M. GABE, E. REALE, B. DROZ, J. RACADOT, C. MAYER et M. KLEIN. Paris; 2 vol. 24 cm (présentés par M. Robert Courrier).

Reprinted from *Annals of The New York Academy of Sciences*, Vol. 117, art. 1, 1964, p. 23 : *The structural components of the hypothalamo-hypophyseal Patway, with particular reference to photostimulation of the gonads in Birds*, by JACQUES BENOÎT; p. 204 : *The role of the eye and of the hypothalamus in the photostimulation of gonads in the duck*, by JACQUES BENOÎT; 2 extraits 23 cm (présentés par M. Robert Courrier).

Effects of nuclear material from Guinea fowl erythrocytes injected into Rhode Island Red chicken, by P. LEROY, JACQUES BENOÎT, R. VENDRELY et C. VENDRELY. Reprinted from

Excerpta Medica international Congress, Séries n° 77 containing abstracts of papers read at the XIth international Congress for Cell biology, Providence, Rhode Island, August-September 1964; 1 page 24 cm (présentée par M. Robert Courrier).

Contribution à l'étude du bilan du rayonnement total et de ses composantes en région équatoriale africaine, par G.-L. DURPIEZ; 1 tirage à part 24,5 cm.

Cahiers du Séminaire d'économétrie, publiés sous la direction de RENÉ ROY, n° 7. *Extrait. Principes d'une monnaie rationnelle non dirigée*, par GEORGES DARRIEUS, Paris, Centre national de la Recherche scientifique, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Œuvres de Camille Jordan, publiées par GASTON JULIA. Tome IV, par RENÉ GARNIER et JEAN DIEUDONNÉ. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Gaston Julia).

The brilliant and tragic life of Waldemar Mordecai Wolff Haffkine, Bacteriologist, by SELMAN A. WAKSMAN. New Brunswick, N. J., Rutgers University Press, 1964; 1 vol. 21,5 cm.

Les vérifications expérimentales de la relativité générale, par MARIE-ANTOINETTE TONNELAT. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Preparation and Bio-Medical application of labeled molecules. Proceedings of a Symposium sponsored by The Radiation chemistry and Radioelements Centers of the Universities of Bologna, Padua and Rome, the Italian National Research Council and the European Atomic Energy Community, Venice, August 23-29, 1964. Bruxelles, Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom), 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Congrès géologique international. *Lexique stratigraphique international.* Vol. III. *Asie* (sous la direction de L. DUBERTRET). Fasc. 1 et 2 : *République populaire chinoise* (traduction adaptée par J. ROGER). Fasc. 10 cl : *Liban, Syrie, Jordanie.* Vol. VIII : *Termes stratigraphiques majeurs. Infracambrien*, par RAYMOND FURON. Paris, Centre national de la Recherche scientifique, s. d.; 3 vol. et *Illustrations* 22 cm.

Studies on biogenic amines and reserpine induced block of the diuretic action of hydrochlorothiazide and theophylline in the chicken, by ERLAND SANNER. Thèse. Uppsala, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Estimates of harmonic measures, by KERSTI HALISTE. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Invariant sets under iteration of rational functions, by HANS BROLIN. Thèse. Uppsala, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Different Bands for different Spins a study of the alternant molecular orbital method as applied to crystals, by JEAN-LOUIS CALAIS. Thèse. Uppsala, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Academiei Republicii Populare Romîne. *Fizico-chimia proceselor fotografice*, de MARIETA NICOLAE. *Chimia lemnului din R. P. R.*, de CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAS si AGATA CERNATESCU-ASANDEI; *Istoria pescuitului si a Piscicultùrii in Romîna.* Vol. 1, de CONSTANTIN C. GIURESCU. *Fundamentele naturalistice si metodologie ale tipologiei si cartarii stationale forestiere*, de CONST. D. CHIRITA, V. TUFESCU, AL. BELDIE, G. CEUCA, P. HARING, V. STANESCU, G. TOMA, AURORA TOMESCU si I. VLAD. *Calcul economic*, de MANEA MANESCU. *Secretia si motilitatea stomacului*, de PETRU GROZA. *Leçons de géométrie différentielle*, Vol. III, de G. VRANCEANU. Bucuresti, 1964; 7 vol. 24 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Méthodes fonctionnelles sur l'axiomatique des systèmes de générateurs, des rangs,....* Note (*) de M. **Pierre Robert**, présentée par M. René Garnier.

Trois classes de morphismes sont étudiées (catégories Φ, Φ_p et Φ^r), et les problèmes d'existence de structures initiales ou finales dans Φ permettent de définir les structures image réciproque et somme directe. Par contre, les structures produit et quotient n'existent pas en général. Les démonstrations paraîtront ultérieurement.

1. Catégories ensemblistes et structures ([1]).

2. Circuits et pseudo-circuits; la fonction L_x ([1]).

3. Les catégories Φ, Φ_p et Φ^r.

3.1. *Homomorphismes (propres)* Φ *et* Φ_p.

Définition 4. — On appelle *homomorphisme* (resp. *homomorphisme propre*) de (E, φ) dans (E', φ') toute application f de E dans E' telle que

$$\forall X \subset E, \quad f \circ \varphi(X) \subset \varphi' \circ f(X)$$
$$[\text{resp. } \forall X \subset E, \quad f \circ \varphi(X) = \varphi' \circ f(X)].$$

On note Φ (resp. Φ_p) la catégorie dont les objets sont les φ-espaces et les morphismes, les homomorphismes (resp. propres), et pour tout ensemble E, $\Phi(E)$ l'ensemble des structures de φ-espace sur E.

3.2. *Propriétés caractéristiques des homomorphismes.* — $\mathcal{F}(E)$ étant l'ensemble des parties finies de E et T(E) [resp. $T_f(E)$] étant le treillis géométrique des sous-espaces de E (resp. de dimension finie), on démontre le :

Théorème 4. — *f étant une application de* (E, φ) *dans* (E', φ'), *les propriétés suivantes sont équivalentes* :

a. *f est un homomorphisme de* (E, φ) *dans* (E', φ');

b. $\forall X \in \mathcal{F}(E), f \circ (X) \subset \varphi' \circ f(X)$;

c. $\forall A' \in T(E'), f^{-1}(A') \in T(E)$;

c_0. $\forall A' \in T_f(E'), f^{-1}(A') \in T(E)$;

d. *Pour tout* φ*-circuit* X, $(f(x))_{x \in X}$ *est un pseudo-*φ'*-circuit*;

d_0. *Pour tout pseudo-*φ*-circuit* X, $(f(x))_{x \in X}$ *est un pseudo-*φ'*-circuit.*

Notons qu'alors $A' \to f^{-1}(A')$ est un homomorphisme de treillis complets... de T(E') dans T(E).

3.3. *r-morphismes* — Φ^r.

Définition 5. — Un *r-morphisme* de (E, φ) dans (E', φ') est une application f de E dans E' telle que

$$\forall X \subset E, \quad \dim \varphi' \circ f(X) \leq \dim \varphi(X)$$

(i. e. *f diminue le rang*).

On note Φ^r la catégorie dont les objets sont les φ-espaces et les morphismes les r-morphismes. On démontre alors le :

Théorème 5. — *Soient* (E, φ), (E', φ') *et f une application de* E *dans* E'. *Les propriétés suivantes sont équivalentes* :

a^r. *f est un r-morphisme de* E *dans* E';

b^r. $\forall X \in \mathcal{F}(E)$, $\dim \varphi' \circ f(X) \leq \dim \varphi(X)$;

c^r. *Si* $(a_i)_{i\in I}$ *est liée dans* E, $(f(a_i))_{i\in I}$ *est* φ'*-liée*;

c'^r. *Toute* $(a_i)_{i\in I}$ *telle que* $(f(a_i))_{i\in I}$ *soit* φ'*-libre, est* φ*-libre*;

d^r. *Si* X *est un* φ*-circuit et* f_X *injective*, $f(X)$ *contient au moins un* φ'*-circuit* (i. e. est φ'-liée).

e^r. $\forall X'$ φ'*-libre*, $\forall Y \in s(f, X')$, Y *est* φ*-libre* [où $s(f, X')$ est l'ensemble des sections de f au-dessus de X', donc $s(f, X') = \emptyset$ si $X' \not\subset f(E)$].

Si l'on compare les propriétés d du théorème 4 et d^r du théorème 5. d^r est beaucoup plus faible que d, donc tout homomorphisme est un r-morphisme, et *il y a beaucoup plus de morphismes dans* Φ^r *que dans* Φ.

Corollaire. — Φ *est une sous-catégorie non pleine de* Φ^r.

3.4. *Homomorphismes propres.* — On démontre d'abord le :

Lemme 1. — *Pour une application f de* (E, φ) *dans* (E', φ') *les propriétés suivantes sont équivalentes* :

a'. $\forall X \in E$, $f \circ \varphi(X) \supset \varphi' \circ f(X)$;

a'_0. $\forall X \in \mathcal{F}(E)$, $f \circ \varphi(X) \supset \varphi' \circ f(X)$;

b'. $\forall A \in T(E)$, $f(A) \in T(E')$;

b'_0. $\forall A \in T_f(E)$, $f(A) \in T_f(E')$;

c'. $\forall X'$ φ'*-circuit*, $\forall x' \in X'$, $\forall Z \in s(f, X' - x')$, $\exists x \in \varphi(Z)$ *tel que* $Z + x \in s(f, X')$.

Et, en outre, quand ces propriétés sont vérifiées, on a :

1° *Pour tout* φ'*-circuit* $X' \subset f(E)$, *il existe un pseudo-*φ*-circuit* $X \in s(f, X')$.

2° $A \to f(A)$ *est un homomorphisme de treillis complets....*

Du théorème 4 et du lemme 1 on déduit le :

Théorème 6. — *Soient* (E, φ), (E', φ') *et f une application de* E *dans* E'. *Les propriétés suivantes sont équivalentes* :

(P) *f est un homomorphisme propre*;

(P *a*) $\forall X \in \mathcal{F}(E)$, $f \circ \varphi(X) = \varphi' \circ f(X)$;

(P *b*) ($\forall A \in T(E)$, $f(A) \in T(E')$) et ($\forall A' \in T(E')$, $f^{-1}(A') \in T(E)$);

(P *c*) ($\forall X$ φ*-circuit*, $(f(x))_{x\in X}$ *est un pseudo-*φ'*-circuit*) *et* [$\forall X'$ φ'*-circuit*, $\forall x' \in X'$ *et* $\forall Z \in s(f, X' - x')$, $\exists x \in \varphi(Z)$ *tel que* $Z + x \in s(f, X')$].

En outre, on a le :

COROLLAIRE. — *Soient* (E, φ), (E', φ') *et f une application de* E *dans* E'. *Si f est un homomorphisme propre, f possède les propriétés « équivalentes » suivantes* :

(P_s) $(\forall X' \subset f(E))[(X'$ *liée*$) \Rightarrow (\exists X \in s(f, X'),\ X$ φ-*liée*$)]$;
(P'_s) $(\forall X' \subset f(E))[(X'$ *libre*$) \Leftrightarrow (\forall X \in s(f, X'),\ X$ *est* φ-*libre*$)]$;
(P''_s) $(\forall X' \subset f(E))[(X'$ φ-*circuit*$) \Leftrightarrow (\exists X \in s(f, X'),\ X$ *circuit*$)]$.

Mais ces conditions, qui font de f un r-morphisme, ne suffisent pas pour que f soit un homomorphisme.

3.5. *Mono-, épi et isomorphismes.*

THÉORÈME 7. — *Un homomorphisme propre est « injectif » (resp. « surjectif »; resp. « bijectif ») dans* Φ_P *si et seulement si son application sous-jacente est injective (resp. surjective; resp. bijective).*

La catégorie Φ_P ayant peu de morphismes, ce théorème est en fait assez délicat à établir. On en déduit que *a fortiori* un homomorphisme (resp. un *r*-morphisme) est injectif, etc. dans Φ (resp. dans Φ^r) si et seulement si son application sous-jacente l'est. On simplifie aisément les énoncés des théorèmes 4 et 5 pour caractériser les monomorphismes de Φ et Φ^r.

Les catégories Φ, Φ_P et Φ^r ont mêmes isomorphismes : ce sont les homomorphismes propres bijectifs. De manière plus précise, on démontre le :

THÉORÈME 8. — *Soient* (E, φ), $(E'\ \varphi')$ *et f une bijection de* E *sur* E'. *Les propriétés suivantes sont équivalentes* :

(1) *f est un « isomorphisme*;
(2) $f \circ \varphi = \varphi' \circ f$ (i. e. *f* est un homomorphisme propre);
(3) [resp. $(3f)$] $(\forall X \subset E)$ [resp. $(\forall X \in \mathcal{F}(E))$] $[(X$ *libre*$) \Leftrightarrow (f(X)$ *libre*$)]$;
(4) [resp. $(4f)$] $(\forall X \subset E)$ [resp. $(\forall X \in \mathcal{F}(E))$] $[(X$ *liée*$) \Leftrightarrow (f(X)$ *liée*$)]$;
(5) [resp. $(5f)$] $(\forall X \subset E)$ [resp. $(\forall X \in \mathcal{F}(E))$] $[\dim\varphi(X) = \dim\varphi' \circ f(X)]$;
(6) $(\forall X \subset E)$ $[(X$ *base*$) \Leftrightarrow (f(X)$ *base*$)]$;
(7) $(\forall X \subset E)$ $[(X$ *circuit*$) \Leftrightarrow (f(X)$ *circuit*$)]$;
(8) [resp. $(8f)$] $A \rightarrow f(A)$ *est une bijection de* T(E) *sur* T(E') [resp. de $T_f(E)$ *sur* $T_f(E')$].

Alors $A \rightarrow f(A)$ *est un isomorphisme de treillis géométriques et l'extension de f à* $\mathfrak{P}(E)$ *établit des bijections entre les ensembles de parties libres* (resp. *liées*), *les ensembles de circuits* (resp. *de bases*).

Signalons une propriété intéressante relative à certains φ-espaces : on dit que (E, φ) est *régulier* si toute partie libre finie est incluse dans un φ-circuit au moins. Alors : si *f* est une bijection de E sur (E', φ'), *f* est un isomorphisme si et seulement si :

$$\forall X \subset E, \qquad X \text{ circuit} \Rightarrow f(X) \text{ circuit}$$

[comparer avec la propriété (7)].

4. — PROBLÈMES DE STRUCTURES DANS Φ.

4.1. *Comparaisons de structures. L'ensemble ordonné* $\Phi(E)$.

D'après [(²), 2], soient φ, $\psi \in \Phi(E)$: ψ *est plus fine que* φ si et seulement si pour tout $X \subset E$, $\psi(X) \subset \varphi(X)$, i. e. $\psi \subset \varphi$, où $\subset$ est la restriction à $\Phi(E)$ de l'ordre produit de $\mathfrak{P}(E)^{\mathfrak{P}(E)}$ [on retrouve $\psi \subset \varphi$ vu dans (³)]. D'où une relation d'ordre sur $\Phi(E)$. On verra qu'en général les *bornes supérieures ou inférieures n'existent pas* dans $\Phi(E)$, même pour deux éléments. Cependant, on a le :

THÉORÈME 9. — *Pour tout ensemble* E, $\Phi(E)$ *est un ensemble ordonné « inductif » pour son ordre et son ordre inverse.*

Plus précisément, si $(\varphi_i)_{i \in I}$ *est totalement ordonnée :*

a. Les φ_i *admettent pour « borne inférieure »* σ :

$$X \subset E, \quad \rightarrow \quad \sigma(X) = \cup \varphi_i(X) \qquad (i \in I);$$

b. Les φ_i *admettent pour « borne supérieure »* θ :

$$X \subset E \quad \rightarrow \quad \theta(X) = \cup \tau(Y) \qquad [Y \in \mathcal{F}(X)],$$

où

$$\forall X \subset E, \qquad \tau(X) = \cap \varphi_i(X) \qquad (i \in I)$$

[τ vérifie les axiomes 1°, 2° et 4° (³), mais non 3° en général].

Les structures initiales ou finales n'existent donc pas en général dans Φ, mais on a toujours des structures extrémales.

On vérifie aisément que $\psi \subset \varphi$ si et seulement si $T(E, \varphi) \subset T(E, \psi)$, ou encore si et seulement si tout ψ-circuit est *réunion* de φ-circuits ; et alors toute partie φ-libre (resp. ψ-liée) est ψ-libre (resp. φ-liée), et pour tout $X \subset E$, $\dim \varphi(X) \leq \dim \psi(X)$.

Donc plus la structure est fine et moins il y a de circuits. Il est aisé cependant de construire $\varphi \subset \psi$ tels qu'aucun φ-circuit ne soit un ψ-circuit, et inversement.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(¹) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4291.

(²) N. BOURBAKI, *Théorie des Ensembles*, chap. IV, § 2.

(³) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 34.

(125, *avenue Aristide Briand, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation de convolution.* Note (*) de M. **Kai Lai Chung**, présentée par M. Paul Lévy.

1. L'objet de cette Note est l'étude de l'équation

$$\forall t > 0 : \int_{[0,t]} \sigma(t-s)\, E(ds) = 1, \tag{1}$$

que nous écrirons symboliquement $\sigma \star E = 1$. La fonction σ, donnée dans $[0, \infty)$, est non croissante et vérifie les conditions

$$\sigma \not\equiv 0, \qquad \sigma \geqq 0, \qquad \sigma(\infty) = 0, \qquad \int_0^1 \sigma(t)\, dt < \infty. \tag{2}$$

On cherche une solution E qui soit une mesure localement finie dans $[0, \infty)$.

Si $\sigma(t) = 1$ dans $[0, 1)$ et 0 dans $[1, \infty)$, on résout (1) en prenant pour $E(i)\{i \subset [0, \infty)\}$ le nombre des entiers contenus dans i. Si, d'autre part, $\sigma(t) = 1$ dans $[0, 1]$ et 0 dans $(1, \infty)$, il n'y a pas de solution. Il faut donc introduire des hypothèses sur la continuité de σ. Nous supposerons $\sigma(t) = \sigma(t_+)$.

2. Supposons d'abord $\sigma(0) = \sigma(0_+) < \infty$. On peut supposer $\sigma(0) = 1$ et poser $\sigma(t) = 1 - \rho(t)$; la solution unique de (1) est alors

$$E = \sum_0^\infty \rho^{n\star},$$

où $\rho^{n\star} = \rho^{(n-1)\star} \star \rho\, (n > 0)$, $\rho^{0\star}$ étant la masse unité placée à l'origine. On vérifie, en effet, aisément que

$$\int_{[0,t]} [1 - \rho(t-s)] \sum_0^\infty \rho^{n\star}(ds) = 1.$$

On peut aussi observer qu'en introduisant la transformée de Laplace $\hat{\rho}(\lambda) = \int_{[0,\infty)} e^{-\lambda t} \rho(dt)$, cette formule se réduit à la formule triviale

$$[1 - \hat{\rho}(\lambda)] \sum_0^\infty \hat{\rho}(\lambda)^n = 1.$$

3. Pour traiter le cas où $\sigma(0) = < \infty$, observons qu'en posant

$$\hat{\sigma}(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda t} \sigma(t)\, dt, \qquad \hat{E}(\lambda) = \int_{[0,\infty)} e^{-\lambda s} E(ds),$$

l'équation (1) donne

$$\hat{E}(\lambda) = [\lambda \hat{\sigma}(\lambda)]^{-1}, \tag{3}$$

et il s'agit d'abord de montrer que le second membre est une fonction *complètement monotone* (c. m.), c'est-à-dire la transformée de Laplace

d'une mesure non négative. Or, on sait que, si $u(\lambda)$ est > 0 et c. m. pour $\lambda > 0$, $v = 1/u$ est aussi c. m.; on le voit en annulant les dérivées de uv formées par la règle de Leibniz et en raisonnant par récurrence [pour l'extension de ce lemme aux matrices de fonctions c. m., *voir* ([1]), th. 8.1]. Or, pour $u = \lambda\hat{\sigma}(\lambda)$, on a

$$\text{(4)} \qquad \frac{du}{d\lambda} = \int_0^\infty e^{-\lambda t}(1-\lambda t)\,\sigma(t)\,dt = -\int_0^\infty e^{-\lambda t}\,t\,d\sigma(t),$$

de sorte que l'hypothèse du lemme est vérifiée, et $v = \hat{E}(\lambda)$ est bien c. m.,

C. Q. F. D.

Revenant à l'équation (1), on peut seulement, d'après le théorème de Lerch, conclure qu'elle est vraie presque partout (p. p.).

4. On peut aussi, comme l'a fait M. Neveu ([2]), utiliser les formules de M. Paul Lévy [([3]), n°s 53 et 54] relatives aux lois indéfiniment divisibles. D'après ces formules, la fonction

$$\text{(5)} \qquad f_v(\lambda) = \exp\left\{-v\int_0^\infty (e^{-\lambda t}-1)\,d\sigma(t)\right\}$$

est la transformée de Laplace d'une telle loi, donc de la forme

$$\text{(6)} \qquad f_v(\lambda) = \int_{[0,\infty)} e^{-\lambda t}\,F_v(dt),$$

$F_v(.)$ étant une mesure bornée non négative. $E(.)$ désignant alors l'intégrale de $F_v(.)\,dv$ dans $(0, \infty)$, on a

$$\text{(7)} \qquad \int_{[0,\infty)} e^{-\lambda t}\,E(dt) = \left[\int_0^\infty (e^{-\lambda t}-1)\,d\sigma(t)\right]^{-1} = [\lambda\hat{\sigma}(\lambda)]^{-1},$$

et l'on conclut, comme au n° 3, que (1) est vérifié p. p. On déduit aussi de la théorie de P. Lévy que E est continu ou absolument continu en même temps que σ.

5. Une autre méthode, qui nous a été suggérée par M. Hörnander, consiste à considérer $\sigma(t)$ comme limite de $\sigma_n(t) = \min[\hat{\sigma}(t), n]$, ($n$ entier $\to \infty$). D'après le n° 2, il existe une mesure E_n telle que $\sigma_n \star E_n = 1$. $\Sigma(t)$ et $\Sigma_n(t)$ désignant les intégrales de $\sigma(.)$ et $\sigma_n(.)$ dans $(0, t)$, $\Sigma_n(t)$ est continu et tend vers $\Sigma(t)$. Comme $(\Sigma_n \star E_n)(t) = t$, il existe une suite d'entiers n_k telle que la suite des E_{n_k} converge vaguement vers une limite E, et $(\Sigma \star E)(t) = t$. Par dérivation, on trouve encore qu'on a (1) p. p. Nous ne savons pas si cette équation est vérifiée partout, ni, au cas où elle ne le serait pas toujours, quelles conditions il faut imposer à σ pour qu'elle le soit. Nous attirons l'attention sur ce problème. On a d'ailleurs partout

$$\text{(8)} \qquad \int_{[0,t)} \sigma(t-s)\,E(ds) \leqq 1.$$

Le rapprochement de cette inégalité et de l'équation (1) supposée vérifiée p. p. suggère des rapprochements possibles avec la théorie du potentiel.

6. Dans une prochaine Note, nous indiquerons des cas où la mesure E est absolument continue, de sorte que l'équation (1) est vérifiée partout. Pour le moment, terminons en remarquant qu'on peut étendre les résultats obtenus au cas des équations de convolution à un nombre quelconque de dimensions. L'existence et l'unicité d'une solution valable p. p. ne présente pas de difficulté nouvelle; mais les conditions pour qu'elle soit valable partout sont inconnues. C'est un problème ouvert qui mérite de retenir l'attention.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) K. L. CHUNG, *Acta math.*, 110, 1963, p. 19-77.

(2) J. NEVEU, *Abh. math. Mem.*, Univ. Hamburg, 25, 1961, p. 36-61.

(3) P. LÉVY, *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, Gauthier-Villars, Paris, 1re éd., 1937; 2e éd., 1954.

(*Stanford University, Stanford, California, U. S. A.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles parfaits et les séries trigonométriques*. Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Soit G un groupe compact abélien infini, et soit P un sous-ensemble métrisable, parfait, totalement discontinu, qui est un ensemble de Kronecker ou de type K_p, et qui ne supporte aucune vraie pseudomesure [1]. Soit aussi $K \subset P$ un sous-ensemble parfait, et $D = \{d_n \in P\}_{n=0}^{\infty}$ une suite de points distincts telle que $d_n \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} d_0$ et $K \cap D = \emptyset$; posons alors $S = D + K \subset G$.

Théorème. — S *est un sous-ensemble parfait de* G *de résolution spectrale, mais il n'est pas un ensemble de Helson.*

Notons par $S_n = d_n + K \subset G$ $(n \geq 0)$, alors $S = \bigcup_{n=0}^{\infty} S_n$ et chaque S_n est un compact sans vraie pseudomesure. Aussi les ensembles $\{S_n;\, n \geq 0\}$ sont mutuellement disjoints puisque $K \cup D \subset P$ est un sous-ensemble indépendant de G.

Soit maintenant $F \subset S$ un sous-ensemble fermé, nous démontrerons que F est un ensemble de synthèse harmonique.

Posons $F_n = F \cap S_n$ $(n \geq 0)$ et observons que $F = \bigcup_{n=0}^{\infty} F_n$ et que $F_n \to F_0$ dans le sens que pour tout $F_0 \subset \Omega$ ouvert il existe $n_0 = n_0(\Omega)$ tel que $F_n \subset \Omega$ pour tout $n \geq n_0$.

Soit alors $R \in PM(G)$ $[PM(G) \cong L^{\infty}(\hat{G})$ l'identification étant $R \leftrightarrow \hat{R}$ la transformée de Fourier] et $f \in A(G)$ telles que :

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{supp} R \subset F \subset \overset{-1}{f}(0) \qquad (\operatorname{supp} R = sp\,\hat{R}).$$

Posons aussi $Q = R.f \in PM(G)$ $\left[R.f \leftrightarrow \hat{R} \star \hat{f} \in L^{\infty}(\hat{G})\right]$; ce qu'il faut démontrer est :

$$\text{(2)} \qquad \langle R, f \rangle = \hat{Q}(0) = 0.$$

Lemme 1.

(i) $\operatorname{supp} Q \subset F_0$; (ii) $Q \in M(G)$.

Supposons que (i) est faux; alors puisque $\operatorname{supp} Q \subset \operatorname{supp} R \subset F$ il existe $n \geq 1$ tel que $\operatorname{supp} Q \cap F_n \neq \emptyset$ par conséquent il existe $\varphi \in A(G)$ telle que :

$$\text{(3)} \qquad \operatorname{supp} \varphi \cap F_0 = \emptyset \quad \text{et} \quad Q.\varphi \neq 0.$$

Mais alors, puisque $F_n \to F_0$ il existe $M \geq 1$ tel que :

$$\text{(4)} \qquad \operatorname{supp}(R.)\,\varphi \subset \bigcup_{n=1}^{M} F_n = U_M.$$

D'autre part U_M, étant une réunion finie d'ensembles disjoints sans vraie pseudomesure, est un ensemble sans vraie pseudomesure; (4) entraîne donc que $R.\varphi \in M(G)$ et puisque $\mathrm{supp}(R.\varphi) \subset \overset{-1}{f}(0)$ nous avons :

$$Q.\varphi = (R.f).\varphi = (R.\varphi).f = 0$$

et ceci contredit (3) et démontre (i). (ii) est une conséquence immédiate de (i).

Maintenant F_0 est un ensemble de synthèse harmonique, (1) entraîne donc que nous pouvons trouver une suite $\{f_n \in A(G)\}_{n=1}^{\infty}$ telle que :

$$(5) \qquad f_n \underset{n\to\infty}{\longrightarrow} f \ \text{ dans } A(G); \qquad \mathrm{supp}\, f_n \cap F_0 = \emptyset, \quad \forall n \geq 1.$$

Posons alors $Q_n = R.f_n \in PM(G)$ et observons que (5) entraîne que pour tout $n \geq 1$ il existe $M_n \geq 1$ tel que :

$$(6) \qquad \mathrm{supp}\, Q_n \subset U_{M_n} \ \Rightarrow \ Q_n \in M(U_{M_n}) \subset M(G),$$

(5) entraîne aussi

$$(7) \qquad \| \hat{Q} - \hat{Q}_n \|_\infty \underset{n\to\infty}{\longrightarrow} 0.$$

Notons maintenant par $\xi(E)$ la fonction caractéristique de $E \subset G$, et pour tout $n \geq 1$ et α complexe posons

$$\xi_{n,\alpha} = \alpha \left[\xi(F_0) + \sum_{j=n}^{\infty} \xi(F_j) \right] \in \mathbf{C}(F).$$

Lemme 2. — *Il existe* $\alpha \neq 0$ *tel que pour tout* $\varepsilon > 0$ *et* $n \geq 1$ *il existe* $h = h_{\varepsilon,n} \in A(G)$ *avec*

$$\| h \|_A \leq 2; \qquad \sup_{x \in F} | \xi_{n,\alpha}(x) - h(x) | \leq \varepsilon.$$

Soit $\theta \in \mathbf{R}$ $\theta \not\equiv 0 \pmod{2\pi}$ tel que tout $k \in \mathbf{C}(K \cup D; \{1; e^{i\theta}\})$ peut être approché arbitrairement et uniformément par des caractères de G (P est un ensemble de Kronecker ou de type K_p); posons alors $\alpha = 1 - e^{i\theta}$. Alors pour tout $n \geq 1$ nous pouvons approcher arbitrairement et uniformément sur F par des caractères de G la fonction

$$\psi_n = \xi_{n,e^{i\theta}} + \sum_{j=1}^{n-1} \xi(F_j) \in \mathbf{C}(F),$$

le lemme est alors une conséquence du fait que

$$\xi_{n,\alpha} = 1 - \psi_n \in \mathbf{C}(F).$$

En utilisant maintenant les lemmes 1 et 2 et l'équation (6) nous pouvons trouver une suite $\{g_n \in A(G)\}_{n=1}^{\infty}$ telle que :

$$(8) \qquad \| g_n \|_A \leq 2, \ \forall n \geq 1; \qquad \| Q - \overset{-1}{\alpha}(Q - Q_n).g_n \|_{M(G)} \underset{n\to\infty}{\longrightarrow} 0.$$

Mais (7) et (8) entraînent que :

$$\| [(Q - Q_n) \cdot g_n]^\wedge \|_\infty \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} 0$$

et ceci, combiné avec (8), entraîne que $\hat{Q} = 0$, et démontre (2) et la première partie du théorème.

Pour voir que S n'est pas un ensemble de Helson nous observons que $S \cong D \times K$ topologiquement. Alors pour l'identification canonique de ces espaces, la restriction $\chi|_S$ de $\chi \in \hat{G}$, caractère de G, s'identifie avec $\chi|_D \otimes \chi|_K \in \mathbf{C}(D) \otimes \mathbf{C}(K)$. A(S) s'identifie donc avec un sous-espace de $i[\mathbf{C}(D) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K)]$, i étant l'application canonique

$$i : \mathbf{C}(D) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K) \to \mathbf{C}(D) \hat{\hat{\otimes}} \mathbf{C}(K) \cong \mathbf{C}(D \times K) \quad (^2)$$

(qui est d'ailleurs biunivoque), notre assertion alors résulte du fait que $i[\mathbf{C}(D) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K)] \neq \mathbf{C}(D \times K)$; (nous ne détaillons pas ici ce dernier point) (3).

Une autre manière de raisonner, dans le cas $G = \mathbf{T}$, est d'appliquer un théorème déjà classique de J. P. Kahane et R. Salem (4).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) N. Th. Varopoulos, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3831.

(2) L. Schwartz, Séminaire 1953-1954, *Produits tensoriels topologiques*, ... (Faculté des Sciences de Paris, Exposés nos 1-9 et 14, 15).

(3) A. Grothendieck, *Mem. Amer. Math. Soc.*, no 16, chap. I, § 4, no 5, prop. 3.3, p. 152.

(4) J. P. Kahane et R. Salem, *Ensembles parfaits et séries trigonométriques* (*Act. Scient. Industr.*, no 1301, Hermann, chap. XI, no 6, p. 146).

(Département des Mathématiques de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les représentations de l'algèbre de convolution* $L^1(R^+)$. Note (*) de M. **Jean-Louis Krivine**, présentée par M. Jean Leray.

Dans cette Note nous utiliserons d'abord les résultats de (1) et (2) pour montrer le théorème 1 ci-dessous. Les autres résultats énoncés sont des conséquences directes de ce théorème.

Théorème 1. — *Soit* A *la* R-*algèbre des fonctions sur* R^+ (*ensemble des réels* ≥ 0) *qui sont combinaisons linéaires à coefficients réels de* 1 *et des* $x^n e^{-ax}$ (*pour n entier* ≥ 0, *a réel* > 0). *Soit* Ω *le sous-ensemble de* A *formé des combinaisons linéaires à coefficients* ≥ 0 *des fonctions* 1; $x^n e^{-ax}$ (*n entier* ≥ 0, *a réel* > 0);

$$\int_0^\alpha x^n e^{-ax} a^{n-1}\, da \quad (n > 0,\ \alpha \text{ réel} > 0)\ ; \qquad \int_\alpha^\beta x^n e^{-ax}\, P(a)\, da \quad (n > 0,\ 0 < \alpha < \beta,$$

$P(a)$ *polynome de degré* $n-1$ *au plus qui est* ≥ 0 *sur l'intervalle* $[\alpha, \beta]$.) *Pour qu'un élément f de* A *soit dans* Ω (*il faut et*) *il suffit que* $f(x)$ *soit* > 0 *sur* R^+ *sauf peut-être en* 0.

Remarque. — Il est immédiat par récurrence sur n que $\int_\alpha^\beta x^n e^{-ax} P(a)\, da$ est dans A pour tout polynome P de degré $\leq n-1$, et $\alpha, \beta > 0$.

La signification intuitive du théorème est que toute fonction de A qui est > 0 sur R^+ (sauf peut-être en 0) est une « combinaison linéaire continue à coefficients ≥ 0 » des fonctions 1 et $x^n e^{-ax}$.

— Pour la démonstration, d'après (2) il suffit de vérifier que Ω est un préordre archimédien sur A et que tout homomorphisme χ de A dans R tel que $\chi(f) \geq 0$ pour toute $f \in \Omega$ est de la forme $f \to f(a)$ où a est un nombre réel ≥ 0 ou $+\infty$. Les calculs n'offrent pas de difficulté particulière mais sont un peu longs pour être reproduits ici.

Théorème 2. — *Soit* μ *une mesure* ≥ 0 *sur* $]0, \infty[$ *telle que* $\int_0^\infty e^{-at} d\mu(t) < \infty$ *pour tout a réel* > 0. *Soit* $f(x)$ *une fonction définie pour* $x > 0$, *indéfiniment dérivable, à valeurs dans un espace de Banach* E, *telle que*

$$\| f^{(n)}(x) \| \leq \int_0^\infty t^n e^{-tx}\, d\mu(t) \quad \textit{pour tout } n \textit{ entier} \geq 0 \textit{ et } x \textit{ réel} > 0.$$

Il existe alors une application linéaire T *de norme* ≤ 1 (*et une seule*) *de* $L^1(\mu)$ *dans* E *telle que* $T(e^{-ax}) = f(a)$ *pour tout a réel* > 0.

— Soit B l'algèbre des combinaisons linéaires à coefficients réels des fonctions $x^n e^{-ax}$ (n entier ≥ 0, a réel > 0). On a donc $A = B + R.1$. On définit une application linéaire $T : B \to E$, en posant $T(x^n e^{-ax}) = (-1)^n f^{(n)}(a)$. On vérifie aisément par récurrence sur n que si $\varphi(x) = \int_\alpha^\beta x^n e^{-ax} P(a)\, da$

(α, β réels > 0, P polynome de degré $\leq n-1$) on a $T\varphi = \int_\alpha^\beta (-1)^n f^{(n)}(a) P(a)\, da$.

Si de plus P est ≥ 0 sur $[\alpha, \beta]$ on a

$$\| T\varphi \| \leq \int_\alpha^\beta P(a) \| f^{(n)}(a) \| \, da \leq \int_\alpha^\beta P(a)\, da \int_0^\infty t^n e^{-at}\, d\mu(t) = \int_0^\infty \varphi(t)\, d\mu(t).$$

Donc $\| T\varphi \| \leq \mu(\varphi)$.

On a aussi $\| T\varphi \| \leq \mu(\varphi)$ si $\varphi = x^n e^{-ax}$.

Soit alors $\varphi \in B$, $\varphi > 0$ sur $]0, \infty[$. D'après le théorème 1 on a $\varphi = \sum_{i=1}^{n} a_i \varphi_i$ avec a_i réel ≥ 0 et φ_i étant de l'une des formes précédentes [il suffit d'appliquer le théorème à la fonction $\varphi(x)e^{ax}$ qui est dans A pour $a > 0$ assez petit].

Donc

$$\| T\varphi \| \leq \sum_{i=1}^{n} a_i \| T\varphi_i \| \leq \sum_{i=1}^{n} a_i \mu(\varphi_i) = \mu(\varphi).$$

Soit maintenant φ un élément quelconque de B; il existe une suite φ_n d'éléments de B qui tend vers $|\varphi|$ au sens de $L^1(\mu)$, et telle que $\varphi_n > |\varphi|$ sur $]0, \infty[$: en effet $\varphi(x)e^{ax} \in A$ pour $a > 0$ assez petit; comme A est dense dans l'espace des fonctions continues sur $[0, \infty]$ il existe une suite ψ_n qui converge uniformément vers $|\varphi(x)\, e^{ax}|$ et telle que $\psi_n(x) > |\varphi(x)\, e^{ax}|$ sur $]0, \infty[$. Il suffit alors de poser $\varphi_n(x) = \psi_n(x)\, e^{-ax}$.

Comme $\varphi_n + \varphi$ et $\varphi_n - \varphi$ sont > 0 sur $]0, \infty[$ on a $\| T(\varphi_n + \varphi) \| \leq \mu(\varphi_n + \varphi)$ et $\| T(\varphi_n - \varphi) \| \leq \mu(\varphi_n - \varphi)$, d'où par addition $\| T\varphi \| \leq \mu(\varphi_n)$ et à la limite $\| T\varphi \| \leq \mu(|\varphi|)$.

Cela montre que T s'étend en une application linéaire de norme ≤ 1 de $L^1(\mu)$ dans E. C.Q.F.D.

Théorème 3. — *Soit* R_λ (λ *réel* > 0) *une famille d'opérateurs sur l'espace de Banach* X *satisfaisant l'équation résolvante* $R_\lambda - R_\mu = (\mu - \lambda) R_\lambda R_\mu$ *et telle que* $\| R_\lambda \| \leq 1/\lambda$. *Il existe alors une représentation* T *de norme* ≤ 1 *de l'algèbre de convolution* $L^1(R^+)$ *dans l'algèbre des opérateurs continus sur* X (*et une seule*) *telle que* $R_\lambda = T(e^{-\lambda x})$ *pour tout* $\lambda > 0$.

— On applique le théorème précédent en prenant pour E l'espace des opérateurs continus sur X, à la fonction $f(\lambda) = R_\lambda$. On a immédiatement $\| f^{(n)}(\lambda) \| = \| R_\lambda^{n+1} \| n! \leq n!\, \lambda^{-n-1} = \int^\infty e^{-\lambda t} t^n\, dt$. D'où une application linéaire T de norme ≤ 1 de $L^1(R^+)$ dans E. On vérifie immédiatement l'égalité $T(f \star g) = T(f)\, T(g)$ lorsque f et g sont dans B. Par continuité cette égalité s'étend à $L^1(R^+)$ tout entier.

(*) Séance du 26 avril 1965.

[1] J.-L. Krivine, *J. Anal. Math.*, Jérusalem, 12, 1964, p. 307-326.

[2] J.-L. Krivine, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3417.

(*Département de Mathématiques de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur un système de Van der Pol en régime forcé : hypothèses planes des oscillations combinées.* Note (*) de M. **Leftéri Sidériadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre la possibilité, seulement lorsque la fréquence ω du générateur sinusoïdal est voisine de la fréquence fondamentale ω_0 du système en régime libre, de combinaison des oscillations libres et des oscillations forcées sous la forme d'une superposition linéaire. Les oscillations libres perturbent toujours le régime transitoire des oscillations forcées, et peuvent même, dans certains conditions, donner naissance à des oscillations combinées stables en amplitude. On donne une interprétation analytique plane de ce phénomène.

1. *Hypothèses concernant les oscillations forcées seules.* — A partir d'un système de Van der Pol :

$$\ddot{u} + 2\beta(1 - \lambda u^2)\,\dot{u} + \omega_0^2 u = \omega_0^2 X \cos\omega t, \qquad \text{avec} \quad \beta < 0.$$

Si l'on suppose une solution de la forme

$$u = x(t)\cos\omega t + y(t)\sin\omega t,$$

avec $\beta\dot{x}$, $\beta\dot{y}$, $\ddot{x}$, $\ddot{y} \simeq 0$, alors, en utilisant les paramètres des circuits électriques par exemple, soit

$$\frac{\omega^2 - \omega_0^2}{2\beta\omega} = 2\,Q_0\Delta,$$

Q_0, qualité du système; $\Delta = (\omega - \omega_0)/\omega$, dissonance et $\omega_0^2 X/2\beta\omega = I_0$, valeur maximale du courant à la résonance, on obtient le système différentiel suivant :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \beta\,dt;$$

$$X = -(x + 2\,Q_0\,\Delta y) + \frac{\lambda}{4}x(x^2 + y^2),$$

$$Y = 2\,Q_0\,\Delta x - y + \frac{\lambda}{4}y(x^2 + y^2) + I_0.$$

Dans le plan d'Andronov ([1]), le faisceau des courbes de résonance, cubiques, répond à l'équation

$$[x'^2 + (1 - y')^2]\,y' = K^2, \qquad \text{avec} \quad K^2 = \frac{\lambda}{4} I_0^2$$

et

$$x' = 2\,Q_0\,\Delta, \qquad y' = \frac{\lambda}{4}(x^2 + y^2)$$

(ces courbes sont valables seulement si y' est supérieur à 0,5).

On détermine la nature de chaque point de ces courbes (qui est un point singulier en régime transitoire) à l'aide d'un régionnement dans ce plan effectué pour :

— les centres, par la droite $y' = 0,5$;

— les cols, par l'ellipse $x'^2 + 3y'^2 - 4y' + 1 = 0$;

— les nœuds et les foyers, par les bissectrices $y'^2 = x'^2$.

La figure 1 représente le tracé des courbes intégrales dans le plan de phase, pour $x' = 0,7$: $K^2 = 4/27$.

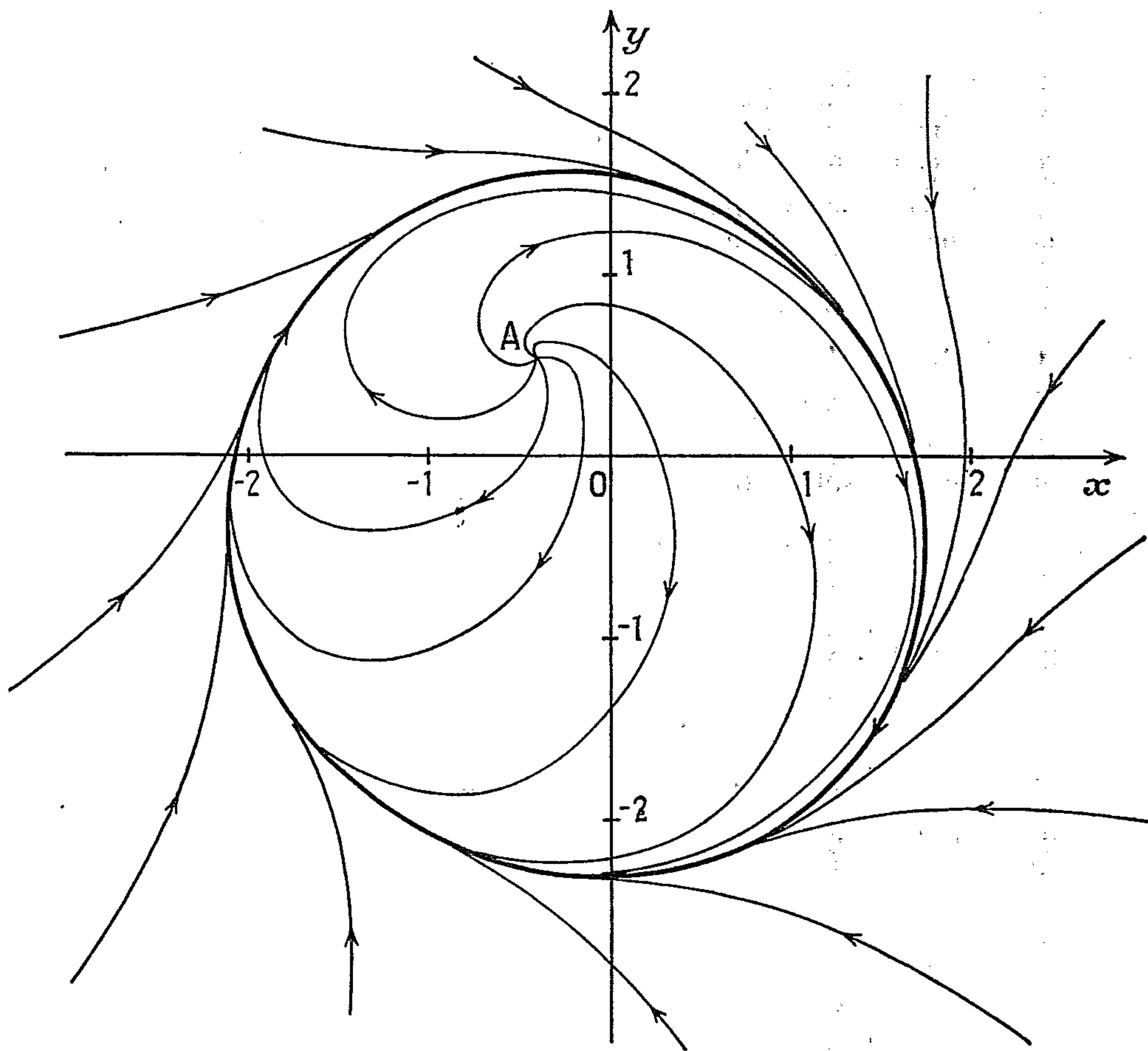


Fig. 1.

On note sur cet exemple la présence d'un seul point singulier instable, un foyer, et l'existence d'un cycle limite d'allure circulaire donnant naissance à un phénomène de battement non linéaire; la stroboscopie montre d'ailleurs que ce cycle est décrit avec une vitesse qui varie dans le rapport de 1 à 8. D'un point de vue général, on rencontre dans le tracé de ces courbes intégrales un ou bien trois points singuliers disposés sur le cercle :

$$x'(x^2 + y^2) + I_0 x = 0,$$

avec l'existence de courbes fermées qui deviennent des cycles limites (de première espèce) lorsque la dissonance croît. La particularité intéressante de cette étude des oscillations forcées est la mise en évidence de

phénomènes de saut en liaison avec l'apparition d'autres cycles limites (de deuxième espèce) d'amplitude beaucoup plus faible que les premiers et pour lesquels le battement est quasi-linéaire. On peut voir à ce sujet les travaux de M. Cartwright [2] et surtout de A. W. Gillies [3] pour l'analyse dans le plan xy, et de R. Chaléat [4] dans le plan (y', φ phase) : le phénomène de saut correspond toujours à l'apparition d'un nœud-col.

2. *Hypothèses planes des oscillations combinées.* — A partir du même système de Van der Pol où seule l'action du générateur présente un déphasage φ :

$$\omega_0^2 X \cos\omega t \to \omega_0^2 X \cos(\omega t + \varphi).$$

Si l'on suppose une solution de la forme :

$$u = x(t)\cos\omega_0 t + y(t)\cos\omega t,$$

avec les mêmes hypothèses simplificatrices et la même définition des paramètres que précédemment, on obtient le même système dynamique où

$$X = -x + \frac{\lambda}{4}x(x^2 + 2y^2),$$
$$Y = -y + \frac{\lambda}{4}y(2x^2 + y^2) - [I_0^2 - 4Q_0^2\Delta^2 y^2]^{\frac{1}{2}}.$$

Dans le plan d'Andronov, le faisceau des courbes de résonance, cubiques, répond à l'équation

$$[x'^2 + (1 - 3y')^2]y' = K^2, \qquad \text{avec} \quad y' = \frac{\lambda}{4}y^2.$$

Si l'on change y' en $\bar{y} = 1 - y'$ (amplitude des oscillations combinées), alors on peut déterminer la nature de chaque point des courbes de résonance, du point de vue du régime transitoire à l'aide d'un régionnement unique de ce même plan, comme dans le cas des oscillations forcées, où la seule modification d'échelle sur les axes est définie par

$$x' \to \bar{x} = \left(\frac{4}{\lambda}\right)^{\frac{1}{4}} x' \qquad \text{et} \qquad y' \to \bar{y} = 1 - y'.$$

On obtient les séparatrices suivantes :

— centres :

$$(5\bar{y} - 2)^2(3\bar{y} - 2)^2 = \bar{x}^4(1 - \bar{y});$$

— cols :

$$2\bar{y} - 1 = 0 \qquad \text{et} \qquad (9\bar{y} - 8)^2(3\bar{y} - 2)^2 = \bar{x}^4(1 - \bar{y});$$

— nœuds et foyers :

$$(3\bar{y} - 2)\left[-119\bar{y}^2 + 180\bar{y} - 60 + 2\bar{x}^2(1 - \bar{y})^{\frac{1}{2}}\right] + \bar{x}^4(1 - \bar{y}) = 0.$$

La figure 2 représente le tracé des courbes intégrales correspondant au même exemple que celui de la figure 1, dans le nouveau plan xy. On note

la transformation du foyer en un nœud instable, la disparition (et pour cause) du cycle limite, et surtout la présence d'un *nœud stable* : il y a donc dans ce cas des oscillations combinées correspondant à un battement *linéaire*. Mais pour les observer, il faut choisir les conditions initiales dans une certaine zone stable. Le seul ennui est l'interdiction pour l'affixe de parcourir la totalité du plan xy, car on a fait au départ l'hypothèse restrictive de deux oscillations en phase. Il est facile de s'affranchir de cette restriction en interprétant le phénomène dans l'espace.

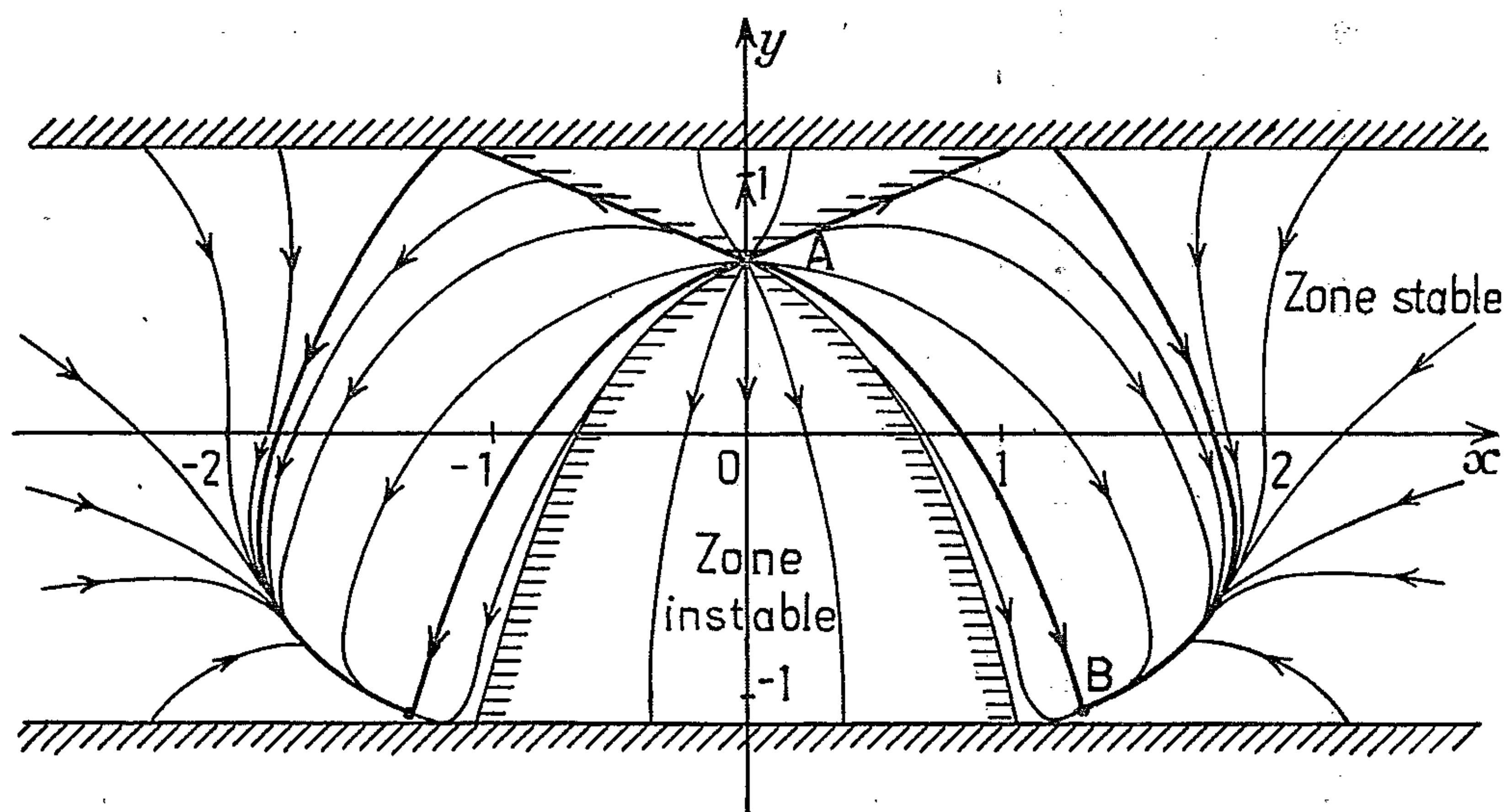


Fig. 2.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(¹) A. ANDRONOV et A. WITT, *Archiv für Electrotechnik*, 24, 1930, p. 99.

(²) M. L. CARTWRIGHT, *J. Inst. Elect. Eng.*, 3, nº 95, 1948, p. 88.

(³) A. W. GILLIES, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 7, nº 2, 1954.

(⁴) R. CHALÉAT, *Sur l'équation de Lord Rayleigh* (Colloque Intern. Vibrations non linéaires, Marseille, septembre 1964).

(*Faculté des Sciences et Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MAGNÉTISME. — *Mesure d'aimantation dans des champs pulsés.* Note (*) de MM. **Yves Allain**, **François Varret** et **Albert Miédan-Gros**, présentée par M. Francis Perrin.

Description d'un dispositif de production de champs pulsés intenses et de mesure d'aimantation dans ces champs. Quelques clichés de courbes d'aimantation montrent les performances de l'appareil.

Afin d'améliorer la précision des mesures d'aimantation ou de susceptibilité en champs pulsés intenses, nous avons cherché à analyser les conditions nécessaires à la construction du système inducteur et du système capteur.

Principe du montage. — Pour obtenir ces champs magnétiques intenses nous utilisons la décharge d'une batterie de condensateurs dans une bobine [(1) à (4)]. La valeur approchée du champ minimal dans le cas d'une décharge sinusoïdale amortie peut être exprimée par une formule pratique :

$$H = \frac{200\,V\sqrt{C}}{R\sqrt{l}}\left(1 - \frac{\sqrt{C}.\rho.\sqrt{l}}{10\,d^2} - \ldots\right),$$

C, capacité des condensateurs en 10^{-3} F;
V, tension des condensateurs en volts;
R, rayon moyen de la bobine en centimètres;
l, longueur de la bobine en centimètres;
d, diamètre du fil en millimètres;
ρ, résistivité du fil en 10^{-6}.

Le capteur (*fig.* 1) est placé coaxialement à l'intérieur de la bobine; il est constitué de deux enroulements montés en opposition, l'un de ces enroulements est destiné à recevoir l'échantillon. Un oscillographe cathodique fournit la courbe (moment M-champ H).

Réglage de l'appareil. — Les bobines captrices sont réglées de façon que le signal M en l'absence d'échantillon soit le plus faible possible; une troisième bobine de deux spires environ permet le réglage fin. Ce réglage est en pratique très difficile; le but essentiel sera d'obtenir un tel signal M reproductible. Il faudra donc, d'une part, que les déformations subies par la bobine inductrice au cours de la décharge soient élastiques et, d'autre part, que les lignes de courant dans cette bobine soient définies. Nous savons en effet qu'au cours de la décharge la bobine est soumise à une très forte pression — de l'ordre de grandeur de la densité d'énergie ($H^2/8\pi$) — le problème du frettage sera donc important. La fibre de verre imprégnée d'araldite est tout indiquée pour le remplissage et pour le frettage. Afin d'obtenir des lignes de courant bien définies il faut bannir de la bobine tout élément susceptible de donner naissance à des courants de Foucault importants. Le diamètre du fil doit être relativement faible si le métal

qui le constitue a une résistance qui dépend sensiblement de la température ; en effet, au cours de l'impulsion, l'échauffement inhomogène du fil déplace les lignes de courant.

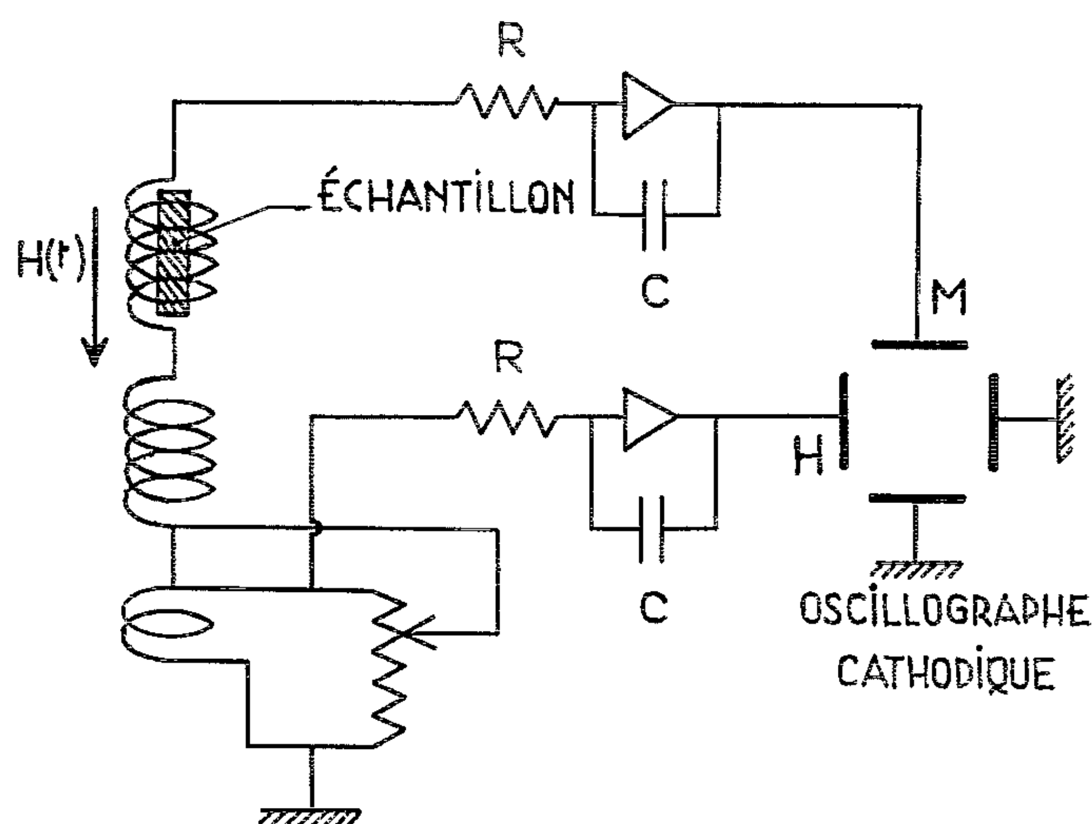


Fig. 1.

Résultats. — Pour faire l'étude générale du dispositif, nous nous sommes limités à des champs de 200 kgauss. Sur la courbe (M, H) obtenue sans échantillon, la dispersion ΔM du moment a été évaluée à 0,02 unité C. G. S. vers 200 kgauss; pour expliciter cette sensibilité nous dirons que l'appareil permet de mesurer au pour-cent près des moments de l'ordre de 10 C.G.S./g si le poids des échantillons est de 0,2 g environ, ou encore des susceptibilités de l'ordre de 50×10^{-6} C. G. S./g.

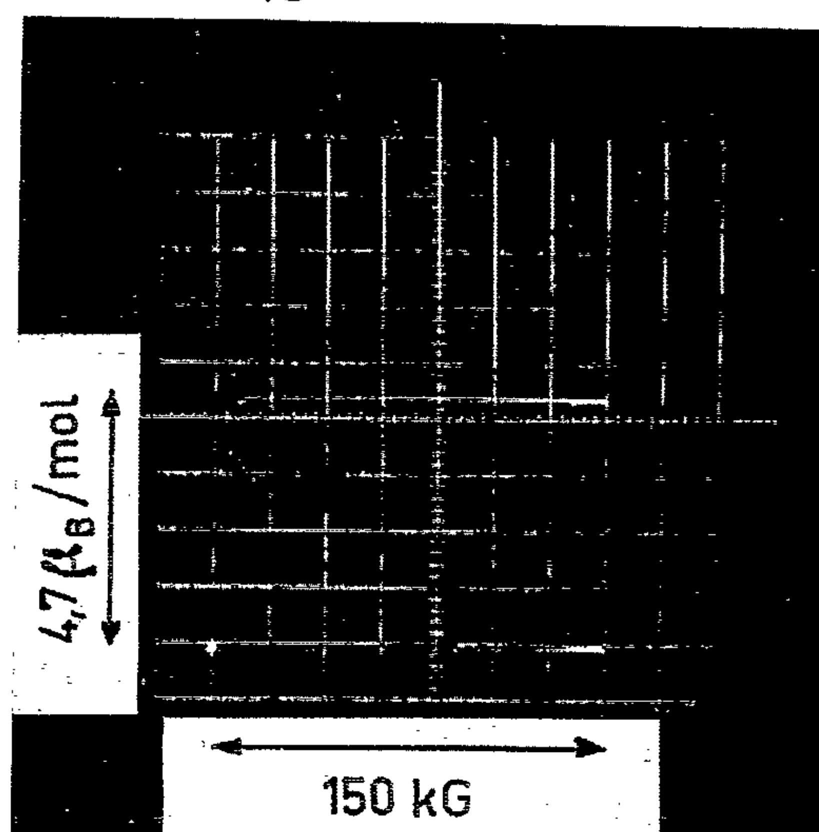


Fig. 2.

Nous exposerons brièvement des résultats obtenus avec des substances de propriétés magnétiques diverses. Sur toutes les photos la courbe inférieure représente le signal obtenu sans échantillon.

La figure 2 montre un cas simple d'aimantation, celle d'un ferrite normal (Mn Fe_2O_4) dont le moment à la saturation est de 4,7 μ_B/mol.

Le germanate de cobalt est un métamagnétique pour lequel la température de Curie asymptotique est 90°K et le point de Néel 22°K ([5]). La courbe (M, H) représentée sur la figure 3 semble confirmer l'existence

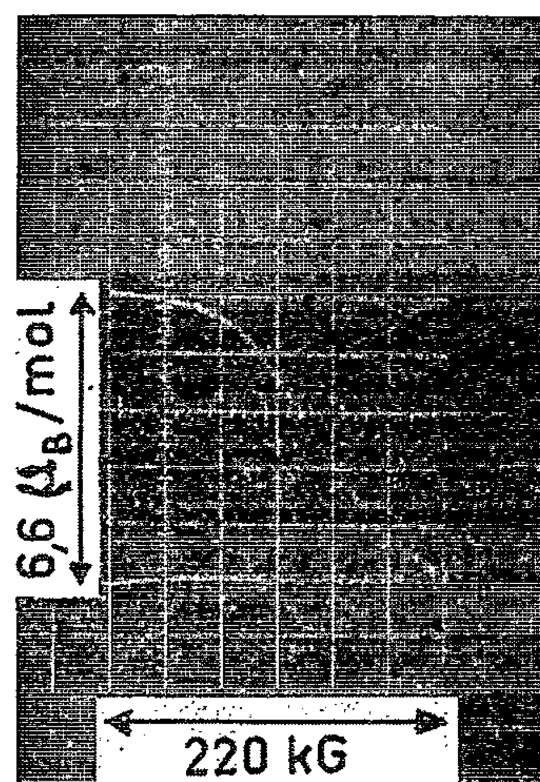


Fig. 3.

d'un plan de facile aimantation ([6]) avec une certaine anisotropie dans ce plan ([7]). Dans les champs élevés la saturation est approximativement atteinte, sa valeur mesurée est de 6,6 μ_B/mol, en très bon accord avec la valeur du moment magnétique de Co^{++}. La figure 4 montre l'aimantation du spinelle normal $ZnCr_2Se_4$ en fonction du champ,

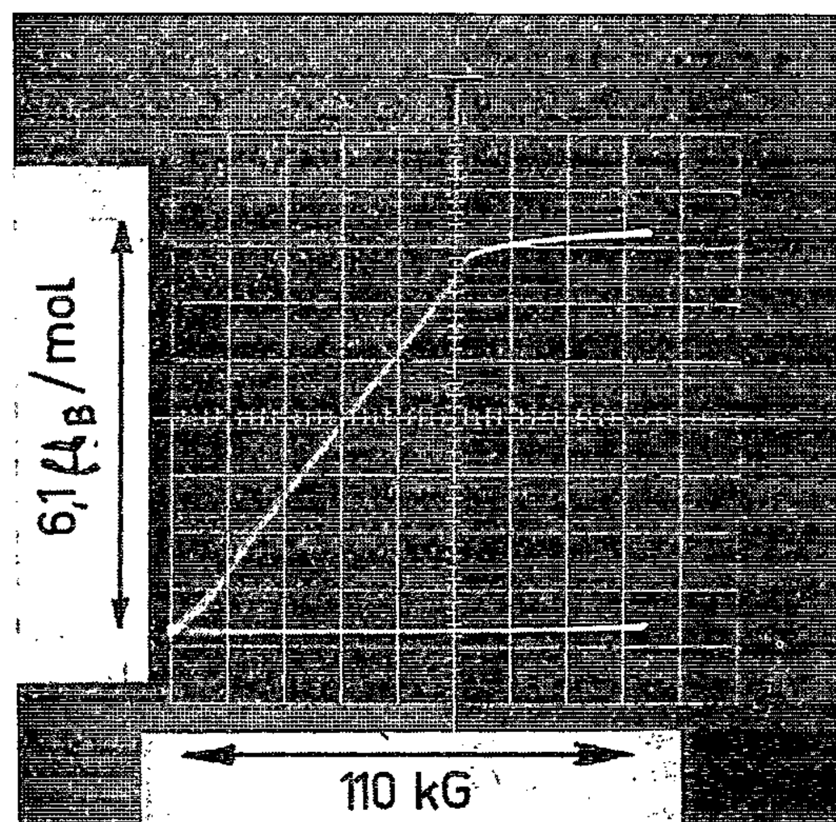


Fig. 4.

jusqu'à 108 000 gauss; l'approche à la saturation commence d'une manière assez nette à 64 000 gauss. Cette valeur est confirmée par l'extrapolation de la courbe obtenue par Lotgering ([8]) jusqu'à 30 000 gauss environ.

Le moment à saturation mesuré est de 6,1 μ_B/molécule (valeur théorique : 6 μ_B).

Une étude récente faite par R. Plumier (9) à l'aide de la diffraction des neutrons a montré que cette substance est un hélimagnétique.

Nous étudions actuellement des bobines constituées de fil en cuivre-béryllium afin d'atteindre des champs beaucoup plus élevés tout en conservant la même précision, sans diminuer sensiblement la durée de l'impulsion.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) I. S. Jacobs et P. E. Lawrence, *Rev. Sc. Instr.*, 29, 1958, p. 713.
(2) H. P. Furth et R. W. Wanick, *Rev. Sc., Instr.*, 27, 1956, p. 195.
(3) N. Perrin et B. Perrin, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, n° 11, p. 168 A.
(4) M. Guillot et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3242.
(5) G. Blasse et J. F. Fast, *Philips Res. Rept.*, 18, 1963, p. 393.
(6) Bertaut et Vu Van Qui, *International Conference on Magnetism*, Nottingham, septembre, 1964.
(7) L. Néel, Congrès Solvay, 1958.
(8) Lotgering, *International Conference on Magnetism*, Nottingham, septembre, 1964.
(9) R. Plumier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3348.

*(Service de Physique du Solide
et de Résonance Magnétique, C. E. N. Saclay,
B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)*

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Loi d'Ohm pour un plasma partiellement ionisé.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, transmise par M. Maurice Ponte.

Partant des équations de mouvement rigoureuses, pour les fluides partiels (électronique, ionique et neutre), et pour le fluide global, on établit une expression de la loi d'Ohm dans les plasmas partiellement ionisés, qui généralise celle de Cowling, aux cas où : *a.* l'ionisation est très forte; *b.* les ions sont multiplement chargés; *c.* la masse des ions diffère notablement de celle des neutres (cas des ions provenant d'une « semence »); *d.* la fréquence de collision ion-neutre n'est pas petite devant la fréquence de collision électron-neutre (par suite de l'effet Ramsauer par exemple); *e.* la viscosité n'est pas négligeable; *f.* la température ionique n'est pas petite devant la température électronique; *g.* les termes de propagation ne sont pas négligeables. Le domaine de validité de la formule de Cowling se trouve précisé, ainsi que la signification des fréquences de collision qu'elle contient : on voit qu'il s'agit de fréquences macroscopiques. Ce point est important, dès lors que les progrès réalisés dans la mesure de la conductivité électrique des gaz, ont incité certains auteurs à remonter de cette conductivité aux fréquences de collision (et, de là, aux sections efficaces), à l'aide précisément de l'expression théorique de Cowling, ou d'expressions équivalentes.

La conduction de l'électricité par un plasma partiellement ionisé, homogène et isotherme, est correctement décrite, en l'absence de champ magnétique, par la loi d'Ohm des conducteurs métalliques, $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$: en un point, il y a proportionnalité entre le champ électrique $\mathbf{E}$ (macroscopique), et la densité de courant $\mathbf{J}$.

Si le plasma n'est plus homogène, ou isotherme, ou si un champ magnétique lui est appliqué, la relation entre $\mathbf{J}$ et $\mathbf{E}$ n'est plus aussi simple. Une loi d'Ohm généralisée a été établie par Schlüter ([1]) et Cowling [([2]), ([3])].

La démonstration qu'en donne Cowling en ([3]) implique de nombreuses hypothèses simplificatrices, dont plusieurs ne sont pas explicitées. Par ailleurs, la nature des fréquences de collision n'est pas précisée : s'agit-il de fréquences microscopiques moyennes, ou de fréquences macroscopiques (pour le transfert de la quantité de mouvement ou de l'énergie)? Ces objections n'avaient pas grande importance tant que les mesures expérimentales de conductivité électrique des plasmas restaient incertaines et peu reproductibles. Mais les progrès dans ce domaine sont rapides, et divers auteurs envisagent maintenant de calculer les fréquences (et par suite les sections efficaces) de collision, à partir de conductivités électriques mesurées ([4]). Il devient donc important de pouvoir disposer d'une loi d'Ohm dans laquelle les hypothèses soient clairement explicitées. C'est le but que se propose cette Note. La méthode suivie permettra en outre de généraliser l'expression de Cowling.

Le gaz qu'on va envisager sera composé de trois fluides : électrons, ions, neutres. On désignera respectivement par : m_a et Q_a la masse et la charge des particules de type a ($a = e$, i ou n), n_a la densité (nombre de particules a par unité de volume), μ_a la masse volumique, ρ_a la charge volumique, $\mathbf{v}_a$ la vitesse d'écoulement, $\mathbf{J}_a$ la densité de courant, p_a et p_a

les pressions tensorielle et scalaire, T_a la température, $\psi_a = (Q_a/m_a)\, p_a$ la pression électrocinétique, $\omega_{p_a} = (n_a Q_a^2/\varepsilon_0 m_a)^{1/2}$ la pulsation de plasma, pour le fluide a. On se limitera au cas du gaz ionisé quasi-neutre : $n_e = Z n_i = n$ (où $Z = Q_i/e$). Les lettres sans indice désigneront les grandeurs globales; ainsi $\mu = \mu_e + \mu_i + \mu_n$ sera la masse volumique globale.

Le point de départ est l'équation rigoureuse du courant $\mathbf{J}$ [5]

$$(1)\qquad \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \nabla.(\mathbf{J}\otimes\mathbf{v} + \mathbf{v}\otimes\mathbf{J}) + \nabla.(\psi + \Psi) = \varepsilon_0 \omega_p^2 (\mathbf{E} + \mathbf{v}\wedge\mathbf{B} + \boldsymbol{\iota}\wedge\mathbf{B}) + \mathfrak{P},$$

où $\Psi = \sum_a \Psi_a$ est la pression électrocinétique de glissement $[\Psi_a = (Q_a/m_a)\,\varpi_a$, où $\varpi_a = \mu_a(\mathbf{v}_a - \mathbf{v})\otimes(\mathbf{v}_a - \mathbf{v})$ est la pression de glissement du fluide $a]$, $\omega_p = \left(\sum_a \omega_{p_a}^2\right)^{1/2}$ la pulsation de plasma globale, $\boldsymbol{\iota}$ une vitesse de glissement moyenne définie par $\omega_p^2 \boldsymbol{\iota} = \sum_a \omega_{p_a}^2 (\mathbf{v}_a - \mathbf{v})$; enfin $\mathfrak{P} = \sum_a \mathfrak{P}_a$, où $\mathfrak{P}_a = (Q_a/m_a)\ \mathbf{P}_a$, $\mathbf{P}_a$ désignant la quantité de mouvement reçue par le fluide a, par suite des collisions contre les particules des autres fluides $\left(\mathbf{P}_a = \sum_b \mathbf{P}_{ab}\right)$, par unités de volume et de temps.

Ici se placent les deux seules hypothèses du calcul (mais elles sont drastiques). On suppose que $\mathbf{P}_{ab}$:

a. n'est dû qu'à des collisions élastiques;

b. est de la forme

$$(2)\qquad \mathbf{P}_{ab} = -\mu_a \nu_{ab} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b),$$

où ν_{ab} est, par définition, la fréquence *macroscopiques* de collision $a \to b$. Pour apprécier cette dernière hypothèse, il faut distinguer les deux types très différents, de collisions élastiques, qui interviennent : collisions porteur de charge-neutre d'une part, collisions coulombiennes de l'autre.

Pour les collisions porteur de charge-neutre, on sait que $\mathbf{P}_{an}(a = e$ ou $i)$ est de la forme (2) :

a. en l'absence de champ magnétique $[\nu_{an}$ est alors une certaine moyenne, sur la vitesse individuelle w_a, de la fréquence microscopique $F_{an}(w_a)]$;

b. en présence de champ magnétique, si l'interaction est du type maxwellien : potentiel en r^{-4}. Cette forme de potentiel — qu'on obtient en toute rigueur pour l'interaction entre la charge ponctuelle du porteur et le moment dipolaire instantané du neutre — est une des moins mauvaises approximations du potentiel réel d'interaction [6].

Pour les collisions coulombiennes $(a = e,\ b = i)$, l'approximation que représente (2) est admissible si :

a. la vitesse d'écoulement relative $\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_i$ est, en module, petite devant les vitesses d'agitation thermique des électrons et des ions [7];

b. la gyrofréquence ω_e (et donc, *a fortiori*, ω_i) est petite devant la fréquence macroscopique de collision ν_{ei}. On supposera désormais ces diverses conditions réunies.

De (1), (2), et des équations de mouvement rigoureuses, électronique, ionique et globale :

$$\mu_a \frac{d\mathbf{v}_a}{dt} + \nabla . p_a = \mu_a \mathbf{g} + \rho_a (\mathbf{E} + \mathbf{v}_a \wedge \mathbf{B}) + \sum_b \mathbf{P}_{ab} \qquad (a = e, i),$$

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla . (p + \varpi) = \mu \mathbf{g} + \mathbf{J} \wedge \mathbf{B},$$

on déduit la loi d'Ohm cherchée :

$$(3) \quad \mathbf{J} = \eta_1 \sigma_0 \Big\{ \mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} + \frac{1}{ne} \Big[\eta_2 \nabla . p_e - (1 + \varepsilon - \eta_2) \nabla . p_i + (1 - \eta_2) \frac{A}{1 + \varepsilon - A} \nabla . (p_n + \varpi) - \eta_3 \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} \Big] - \gamma \eta_4 \Big[\nabla . (p_e + p_i) - \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} - \frac{A}{1 + \varepsilon - A} \nabla . (p_n + \varpi) \Big] \wedge \mathbf{B} - \mathcal{O} \Big\},$$

où $\varepsilon = Zm_e/m_i \ll 1$; $A = \mu_i/\mu$ est un taux d'ionisation biaisé, qui diffère légèrement de $\alpha = n/(n + n_n)$, mais qui croît de 0 à 1 quand α croît de 0 à 1 ; $\mathcal{O}$ est un terme souvent négligeable :

$$\mathcal{O} = \frac{m_e}{e(\nu_{in} + \varepsilon \nu_{en})} [(\nu_{en} - \nu_{in}) \mathcal{O}_1 + (1 - A) \mathcal{O}_1 \wedge \boldsymbol{\omega}_e] + \frac{m_e}{ne^2} \mathcal{O}_2 \qquad (\boldsymbol{\omega}_e = e\mathbf{B}/m_e)$$

où

$$\mathcal{O}_1 = \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} + \mathbf{v} . \nabla \mathbf{V}_i + \mathbf{V}_i . \nabla \mathbf{v} - \varepsilon \mathbf{g} + \varepsilon \frac{d\mathbf{v}_e}{dt} \qquad (\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v} : \text{vitesse de glissement ionique}),$$

$$\mathcal{O}_2 = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \nabla . (\mathbf{J} \otimes \mathbf{v} + \mathbf{v} \otimes \mathbf{J}) + \nabla . \Psi.$$

Enfin, η_1, η_2, η_3, η_4 et γ sont des coefficients (les quatre premiers sans dimensions) :

$$\eta_1 = \frac{1}{1 + \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{ei}} \dfrac{1}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}}}}, \qquad \eta_2 = 1 - \varepsilon \frac{\dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}}} (1 + \varepsilon - A),$$

$$\eta_3 = 1 - \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}}} \left[2(1 + \varepsilon - A) \left(\frac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1 \right) + 1 \right], \qquad \eta_4 = \frac{1}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}}};$$

$$\gamma = \frac{Z(1 - A)(1 + \varepsilon - A)}{nm_i \nu_{in}}.$$

Après le premier terme $\eta_1 \sigma_0 \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}$ de la loi d'Ohm classique, on trouve dans (3) un terme d'induction en $\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$, des termes en $\nabla . p_e$, $\nabla . p_i$, $\nabla . (p_n + \varpi)$ d'effets thermoélectriques, un terme en $\mathbf{J} \wedge \mathbf{B}$ d'effet Hall, un terme (où $\gamma \eta_4$ est en facteur) dû à l'entraînement des porteurs de charge par les neutres, et enfin un terme de propagation, $\mathcal{O}$.

Pour A = 0 (gaz neutre) et A = 1 (plasma complètement ionisé), on trouve

$$A = 0 : \quad \mathbf{J} = 0;$$

$$A = 1 : \quad \mathbf{J} = \sigma_0 \left\{ \mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} + \frac{1}{ne}[\nabla.(p_e - \varepsilon p_i) - \mathbf{J} \wedge \mathbf{B}] - \frac{m_e}{ne^2}\mathcal{O}_2 \right\};$$

cette deuxième expression coïncide bien avec celle qu'on obtient directement à partir de (1) et (2).

On peut voir enfin que (3) se réduit à la formule de Cowling si : $A \ll 1$, $Z = 1$, $m_i = m_n$, $\nu_{in} \ll \nu_{en}$, les pressions sont scalaires, $p_i \ll p_e$ (donc $T_i \ll T_e$), $\mathcal{O} \ll 1$. En plus du domaine d'application couvert par l'expression de Cowling, la loi (3) permet donc d'étudier la conduction de l'électricité dans les plasmas où :

a. l'ionisation est très forte;

b. les ions sont multiplement chargés;

c. les ions ont une masse notablement différente de celle des neutres (cas des ions provenant d'une « semence » : césium dans l'argon par exemple);

d. la fréquence de collision ion-neutre n'est pas petite devant la fréquence de collision électron-neutre : plasmas à ions « chauds » ($T_i \gg T_e$), à effet Ramsauer (tels les plasmas à argon des convertisseurs magnétohydrodynamiques en cycle fermé);

e. la viscosité n'est pas négligeable;

f. la température des ions n'est pas petite devant la température des électrons;

g. on étudie la propagation d'ondes, le développement d'instabilités, ou des régimes transitoires : le terme $\mathcal{O}$ n'est alors pas négligeable.

En conclusion, l'expression (3) *généralise* la loi d'Ohm de Cowling; elle montre par ailleurs que les fréquences qui figurent dans cette dernière sont les fréquences *macroscopiques*.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) A. Schlüter, *Z. Naturforsch.*, 5 *a*, 1950, p. 72; 6 *a*, 1951, p. 73.

(2) T. G. Cowling, *Proc. Roy. Soc.*, A, 173, 1945, p. 453; Mon. Notices Royal Astronomical Society.

(3) T. G. Cowling, *Magnetohydrodynamics*, Interscience publishers Inc., New York, 1957.

(4) Par exemple : Duane Roehling, *Advanced Energy Conversion*, 3, 1963, p. 69.

(5) J.-M. Dolique, *Ann. Radioélectr.*, 18, n° 73, 1963, p. 167.

(6) J.-L. Delcroix, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959.

(7) J.-M. Dolique, *Ann. Radioélectr.*, 18, n° 73, 1963, p. 204.

(*Faculté des Sciences de Grenoble,*
E. I. E., chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Décharge basse tension à très haute intensité initiée par impulsion laser.* Note (*) de MM. **Germain Chartier** et **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

En focalisant le faisceau lumineux d'un laser à rubis sur une cible en hydrure de titane constituant l'une des électrodes d'une diode, nous avons pu obtenir des impulsions de courant d'intensité atteignant plusieurs centaines d'ampères pendant quelques microsecondes. Ce procédé permet d'envisager la création de décharges très denses, ou de sources d'ions à forte intensité.

Introduction. — La focalisation d'un faisceau laser sur une cible solide provoque un échauffement local considérable [(1), (2), (3)]. Les températures obtenues varient, selon les auteurs de 1650 à 16 600°K. L'échauffement provoque une vaporisation d'atomes neutres et une émission intense de particules chargées, par effet thermo-électronique et thermoionique. L'intensité des courants émis dépend évidemment de la puissance du laser employé. Le courant électronique va de quelques milliampères à 100 A pour une cible en tungstène (4).

Le courant ionique se mesure usuellement en milliampères et vaut au maximum quelques ampères [(4), (5), (6)] pour un laser puissant et bien focalisé.

En vue d'obtenir des courants beaucoup plus intenses, nous avons utilisé comme cible solide un corps susceptible de libérer rapidement une grande quantité d'hydrogène sous l'action du faisceau laser : l'hydrure de titane (7). Cet hydrure de titane se présente sous forme d'une poudre qu'il est difficile de fritter. Pour obtenir des cibles facilement usinables nous avons employé de la poudre agglomérée à l'aide d'araldite (30 % d'araldite + 70 % de TiH_2) (8).

Montage expérimental. — L'appareil utilisé est représenté à la figure 1. Le faisceau du laser est focalisé sur la surface d'une pastille d'hydrure de titane de 2 mm d'épaisseur, placée à 5 mm d'une deuxième électrode (collecteur). La cible est polarisée par rapport à la masse à l'aide d'une haute tension, variable de — 2 à + 2 kV, chargeant un condensateur réservoir C.

Le collecteur est relié à la masse par une résistance de charge $R_L = 1\,\Omega$. La variation de la tension aux bornes de la résistance R_L est observée à l'aide d'un oscilloscope rapide.

La pression régnant dans l'enceinte est d'environ 5.10^{-6} torr avant chaque impulsion laser.

Le faisceau laser est fourni par un barreau de rubis de 8×90 mm; le laser fonctionne en régime relaxé et fournit à chaque éclair une énergie de 0,6 J. La figure 2 donne l'allure de la variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps; l'impulsion dure environ 150 μs.

Résultats. — A chaque impulsion lumineuse du laser, on observe les phénomènes suivants :

— La pression remonte brusquement de 5.10^{-6} à 5.10^{-3} torr. Compte tenu du volume de l'enceinte, et de la vitesse de pompage de la pompe secondaire, cette remontée de pression correspond sensiblement à la libération de 10^{18} mol. d'hydrogène, c'est-à-dire à la destruction d'environ 5.10^{-2} mm³ de TiH_2.

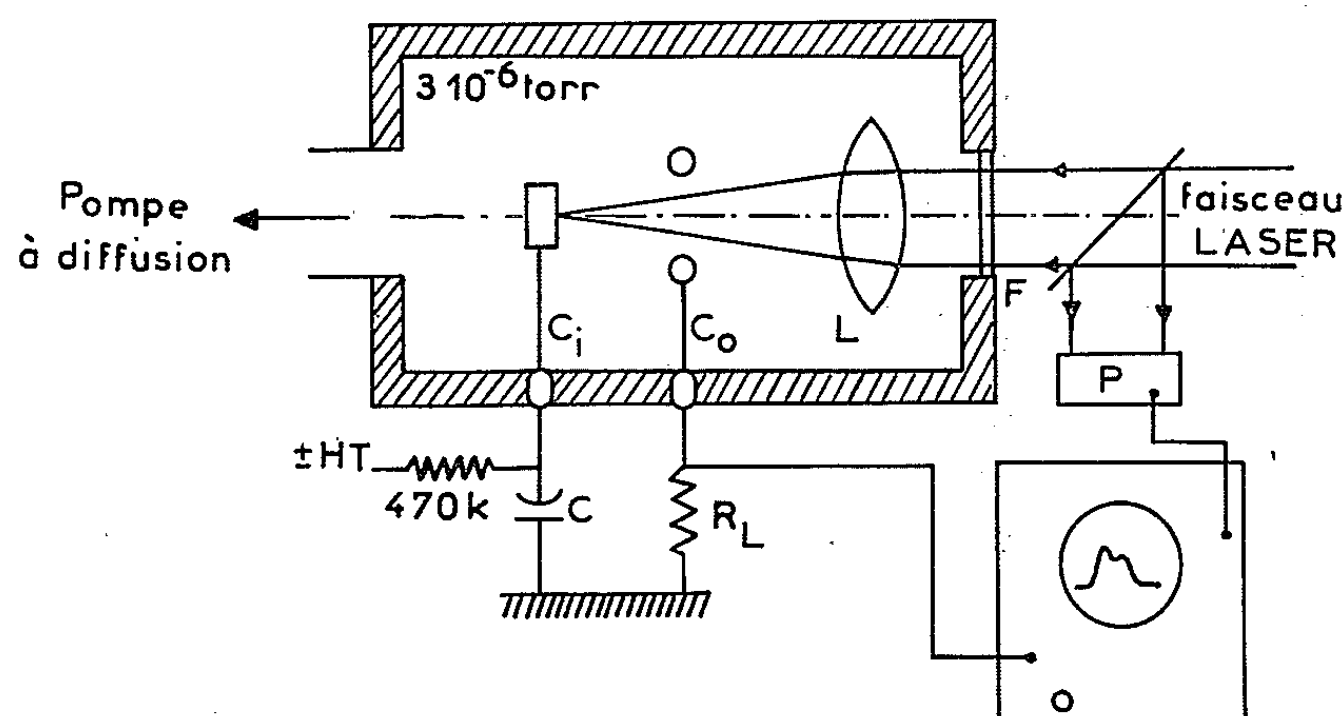


Fig. 1. — Schéma de montage.

Ci, cible de TiH_2, $e = 2$ mm; C_0, collecteur; L, lentille focalisatrice ($f = 40$ mm); F, fenêtre en quartz; R_L, résistance de charge (1 Ω); C, capacité réservoir (4 ou 40 μF); P, photodétecteur (SD 100 EGG).

— Le condensateur C se décharge dans la diode; la décharge est accompagnée d'une lueur bleue très vive, émise au voisinage de la cible.

— La résistance de charge R_L est parcourue par un courant $I(t)$ très bref et très intense, qui change de signe mais garde la même valeur lorsqu'on change le signe de la polarisation.

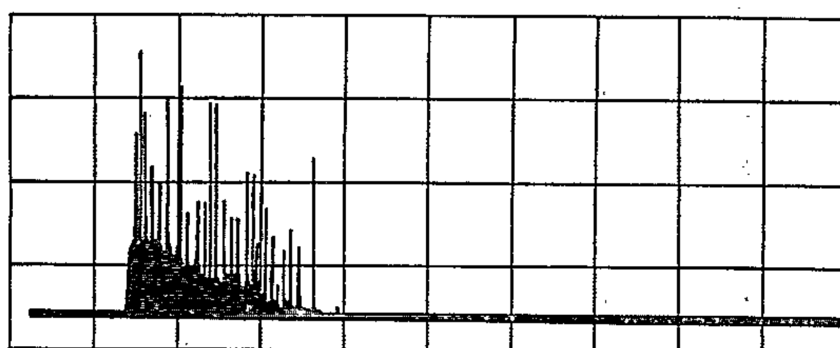


Fig. 2. — Variation de l'intensité laser en fonction du temps (échelle : 100 μs/div).

Les photographies 3 et 4 qui montrent l'allure de ce courant $I(t)$ ont été obtenues avec $C = 4$ μF, et $V = 700$ V. La valeur maximale du courant est de 170 A.

Le courant maximal I_{max} varie linéairement avec V (voir *fig.* 5), au-delà d'un certain seuil d'amorçage voisin de 200 V pour une énergie totale

du faisceau laser de 0,6 J. De même, pour une valeur donnée de la tension, il existe un seuil d'énergie lumineuse au-dessous duquel le claquage n'a pas lieu.

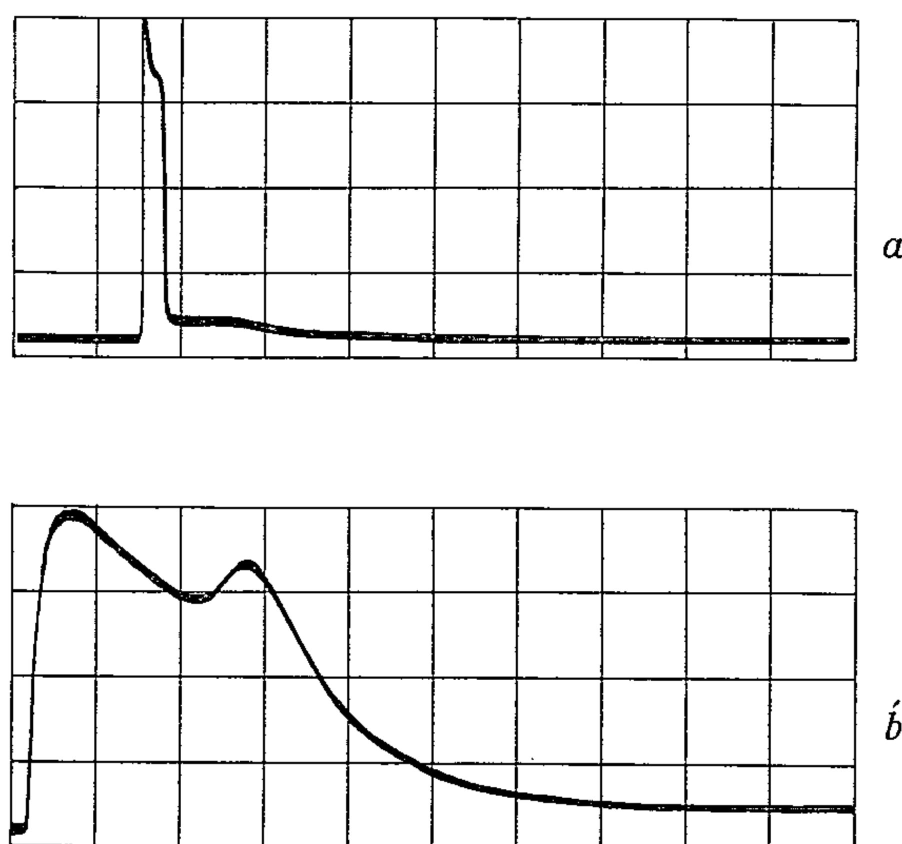


Fig. 3. — Impulsion de courant pour une polarisation positive.
a. $V_{cible} = +$ 700 V; 50 V/div, 20 μs/div
b. 2 μs/div, autres conditions identiques.

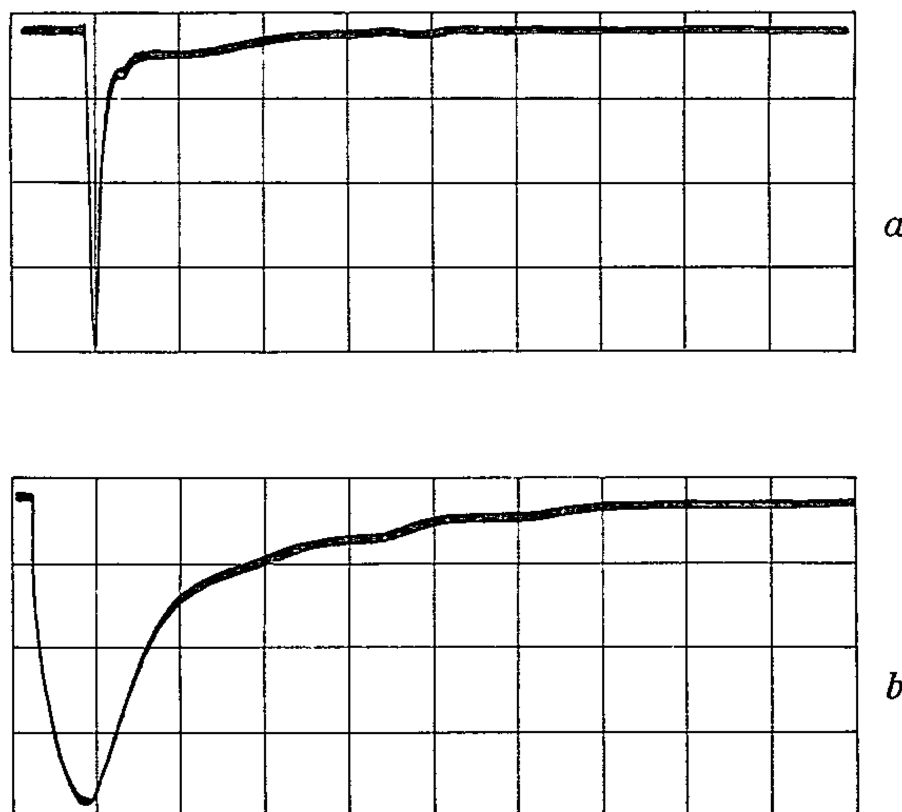


Fig. 4. — Impulsion de courant pour une polarisation négative.
a. $V_{cible} = -$ 700 V; 50 V/div, 20 μs/div
b. 2 μs/div, autres conditions identiques.

Pour une polarisation positive de la cible l'allure de l'impulsion de courant n'est pas la même que pour une polarisation négative. En particulier dans le premier cas l'impulsion de courant présente toujours deux maximums nets.

Le début de l'impulsion de courant ne coïncide pas avec celui de l'impulsion lumineuse, mais se produit avec un retard de l'ordre de 2 μs.

Sur les figures 3 *a* et 4 *a*, qui montrent ces impulsions de courant, le balayage de l'oscilloscope a été déclenché par un signal issu d'un photodétecteur recevant une partie de la lumière du laser. La durée de ces impulsions est de l'ordre de 6 μs, c'est-à-dire beaucoup plus faible que celle de l'impulsion du laser.

Une faible portion de l'énergie lumineuse suffit donc ici à libérer la quantité d'hydrogène nécessaire pour déclencher la décharge dans la diode. Celle-ci cesse lorsque la tension aux bornes de C est tombée en-dessous de la tension de claquage. On peut accroître considérablement la valeur de I_{max} en augmentant la valeur de C. Avec $C = 40\ \mu F$ et $V = 700$ V, I_{max} dépasse 500 A.

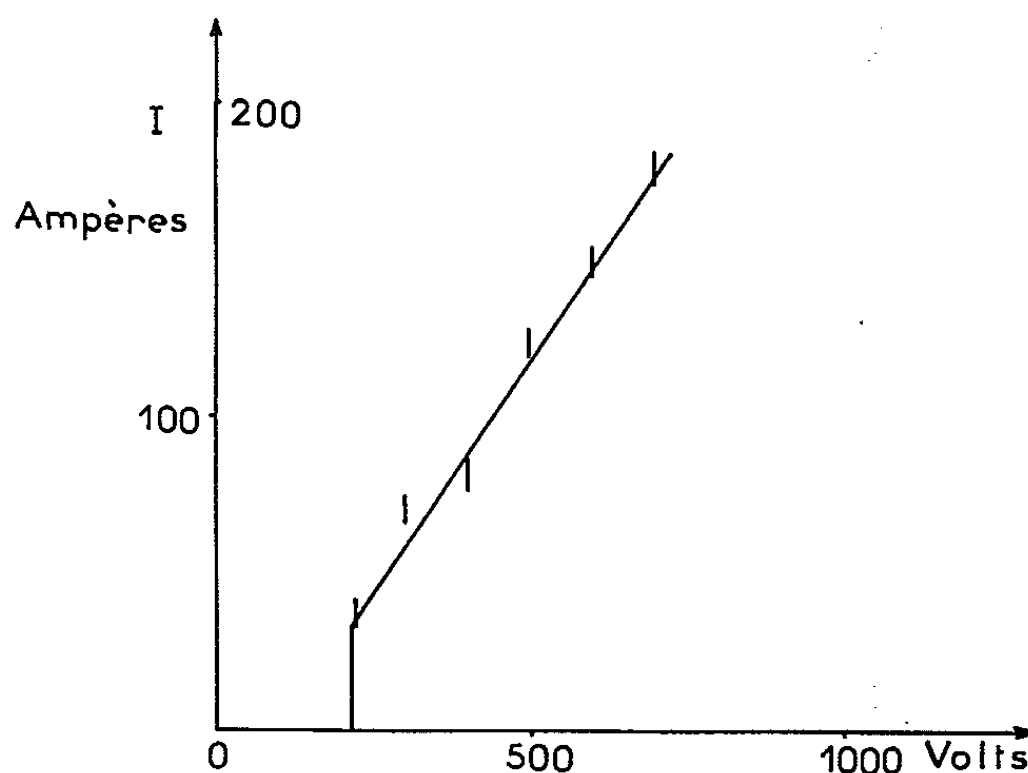


Fig. 5. — Variation de l'intensité de la décharge en fonction de la tension de polarisation ($C = 4\ \mu F$).

Conclusion. — L'utilisation d'une électrode en hydrure de titane permet d'obtenir dans une diode des courants très intenses en impulsions brèves, grâce à l'impulsion lumineuse de puissance relativement faible (et donc peu destructive) d'un laser à rubis. On peut envisager l'utilisation de cette diode soit comme éclateur à fort débit, soit pour réaliser une source d'ions à très forte intensité.

Un travail est en cours pour l'analyse en masses et en vitesses des ions produits dans la décharge.

(*) Séance du 5 avril 1965.
(1) T. Y. Chang et C. K. Birdsall, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1964, p. 171.
(2) J. K. Cobb et J. J. Muray, *Bristih J. A. P.*, 16, 1965, p. 271.
(3) C. M. Verber et H. A. Adelman, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 1963, p. 220.
(4) F. Giori, *Appl. Phys. Lett.*, 3, 1965, p. 25.
(5) R. E. Honig et J. R. Woolston, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 1963, p. 138.
(6) R. E. Honig, *Appl. Phys. Lett.*, 3, 1963, p. 8.
(7) L. Hackspill, *Chimie Minérale*, P. U. F., Paris, 1958.
(8) A. Bensussan, *Thèse*, I. D., Paris-Orsay, 1965.

(Institut d'Électronique, Batiment 220,
Faculté des Sciences, Orsay, S.-et-O.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Calcul du moment du couple dans les moteurs monophasés d'induction à cage d'écureuil, dans le cas général, par la méthode des champs tournants.* Note (*) de M. **Michel Poloujadoff**, transmise par M. Louis Néel.

Il est possible de démontrer, dans le cas général où la force magnétomotrice primaire n'est pas sinusoïdalement répartie, et où l'entrefer n'est pas constant, une formule qui généralise la formule du couple dans les moteurs d'induction monophasés classiques.

Dans des travaux antérieurs [(1) à (4)], nous avions caractérisé un moteur monophasé à entrefer variable, à p paires de pôles, dont la cage comporte q barreaux, par des constantes R_1, L_1, r_a, l_a, r_b, l_b, et deux fonctions :

$$M(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_n \cos np\theta + \nu_n \sin np\theta) \qquad (n \text{ impair}),$$

$$L(\theta) = \sum_{n} (l_m \cos mp\theta + \lambda_m \sin mp\theta) \qquad (m \text{ pair}).$$

On définit, dans la cage d'écureuil, q mailles comprenant chacune deux barreaux consécutifs; les mailles sont numérotées de 1 à q, la position de la $k^{\text{ième}}$ par rapport à un repère fixe pris sur le stator étant déterminée par une abscisse angulaire

$$\theta_k = \theta_0 + 2\pi(k-1)q^{-1} + v\omega t p^{-1}.$$

Si la vitesse du moteur est constante ($v = \text{Cte}$) et si le primaire est alimenté sous une tension sinusoïdale $u_1 = u_m \cos\omega t$, nous avons montré que le courant primaire est sinusoïdal ($i_1 = i_m \cos(\omega t - \varphi_1)$) et que le courant j_k dans la $k^{\text{ième}}$ maille peut se mettre sous la forme

$$(1) \qquad j_k = \sum_{n=1}^{\infty} [i_{nd} \cos(np\theta_k - \omega t + \varphi_{nd}) + i_{ni} \cos(np\theta_k + \omega t - \varphi_{ni})].$$

Le flux total à travers une maille et la chute résistive totale le long de la maille peuvent alors s'écrire

$$(2) \qquad \begin{cases} \varphi_k = 2 l_a j_k + l_b (2j_k - j_{k+1} - j_{k-1}) + j_k L(\theta_k) + i_1 M(\theta_k), \\ \varepsilon_k = 2 r_a j_k + r_b (2j_k - j_{k+1} - j_{k-1}). \end{cases}$$

Le courant primaire i_1 et les q courants de mailles sont solutions du système de $q+1$ équations :

$$(3) \qquad \begin{cases} u_1 = r_1 i_1 + L_1 \dfrac{di_1}{dt} + \dfrac{d}{dt} \displaystyle\sum_{k=1}^{q} j_k M(\theta_k), \\ 0 = \dfrac{d\varphi_k}{dt} + \varepsilon_k. \end{cases}$$

Or, en reportant (1) dans (2), on peut écrire :

$$\varphi_k = \sum_{n=1}^{\infty} [\varphi_{nd} \cos(np\,\theta_k - \omega t + \psi_{nd}) + \varphi_{ni} \cos(np\,\theta_k + \omega t + \psi_{ni})],$$

expression où φ_{nd}, φ_{ni}, ψ_{nd}, ψ_{ni} sont calculables à partir de i_{nd}, i_{ni}, φ_{nd}, φ_{ni} et des données définissant le moteur [(3), (4)].

Nous poserons, pour faciliter les calculs :

$$\begin{aligned}
J_{nd}(\theta_k, t) &= J_{nd} = i_{nd} \cos(np\,\theta_k - \omega t + \varphi_{nd}),\\
J_{ni}(\theta_k, t) &= J_{ni} = i_{ni} \cos(np\,\theta_k + \omega t - \varphi_{ni}),\\
\Phi_{nd}(\theta_k, t) &= \Phi_{nd} = \varphi_{nd} \cos(np\,\theta_k - \omega t + \psi_{nd}),\\
\Phi_{ni}(\theta_k, t) &= \Phi_{ni} = \varphi_{ni} \cos(np\,\theta_k + \omega t - \psi_{ni}).
\end{aligned}$$

Si nous reportons ces valeurs dans les q équations du rotor, nous constatons immédiatement qu'elles sont équivalentes à une double infinité d'équations qui sont :

$$(4) \qquad \left\{\begin{aligned} & r_n J_{nd} + \frac{d}{dt}\Phi_{nd} = 0, \\ & r_n J_{ni} + \frac{d}{dt}\Phi_{ni} = 0 \end{aligned}\right. \qquad (1 \leq n \leq \infty).$$

Le couple Γ du moteur est égal à la valeur moyenne, dans le temps de la grandeur :

$$\gamma' = \sum_{k=1}^{q} j_k \left[i_1 \frac{d\,M(\theta_k)}{d\theta_k} + j_k \frac{d\,L(\theta_k)}{d\theta_k} \right].$$

Comme il se trouve que la valeur moyenne de

$$\gamma'' = \sum_{k=1}^{q} j_k \left\{ L(\theta_k) \frac{\partial j_k}{\partial \theta_k} + 2\,l_a \frac{\partial j_k}{\partial \theta_k} + l_b \frac{\partial (2 j_k - j_{k-1} - j_{k+1})}{\partial \theta_k} \right\}$$

est nulle, le couple Γ est encore égal à la valeur moyenne dans le temps de

$$\gamma = \sum_{k=1}^{q} j_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial \theta_k} = \sum_{k=1}^{q} j_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \theta_k} (\Phi_{nd} + \Phi_{ni})$$

qui s'écrit encore

$$\gamma = \sum_{n, r, k} (J_{nd} + J_{ri}) \frac{\partial (\Phi_{nd} + \Phi_{ri})}{\partial \theta_k},$$

ou, en remarquant que certains termes s'élimineront par sommation :

$$\gamma = \sum_{n, k} \left(J_{nd} \frac{\partial \Phi_{nd}}{\partial \theta_k} + J_{ni} \frac{\partial \Phi_{ni}}{\partial \theta_k} \right).$$

Or,

$$r_n J_{nd} = -\frac{d\Phi_{nd}}{dt} \equiv \frac{\omega(1 - n\nu)}{np} \frac{\partial \Phi_{nd}}{\partial \theta_k},$$

donc

$$J_{nd}\frac{\partial\Phi_{nd}}{\partial\theta_k}=\frac{r_n J_{nd}^2}{\frac{\omega}{np}(1-n\nu)}.$$

De même :

$$J_{ni}\frac{\partial\Phi_{ni}}{\partial\theta_k}=\frac{r_n J_{ni}^2}{\frac{\omega}{np}(1+n\nu)}.$$

Les valeurs moyennes de J_{nd}^2 et J_{ni}^2 sont indépendantes de k et égales respectivement à $i_{nd}^2/2$ et $i_{ni}^2/2$. D'où le couple total moyen dû moteur, égal à la valeur moyenne de γ :

$$(5)\qquad \Gamma=\frac{q}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{r_n i_{nd}^2}{\frac{\omega}{np}(1-n\nu)}-\frac{r_n i_{ni}^2}{\frac{\omega}{np}(1+n\nu)}\right].$$

Remarquons que $\Phi_{nd}(\theta_k, t)$ représente un flux mobile, tournant par rapport au stator à la vitesse $\omega_{nd}=\omega/np$ dans le sens de rotation du rotor et que l'existence de la force magnétomotrice correspondante $J_{nd}(\theta_k, t)$ s'accompagne d'après les équations de notre Note précédente, d'une dissipation fictive d'énergie $W_{nd}=r_n i_{nd}^2/(1-n\nu)$.

Le couple exercé par Φ_{nd} sur J_{nd} est $\gamma_{nd}=W_{nd}/\omega_{nd}$ et tend à faire tourner le rotor à la vitesse ω_{nd}. A Φ_{ni} et J_{ni} correspond un couple opposé. Il est important de voir que ce résultat, évident dans le cas des moteurs à entrefer constant, se généralise dans le cas des moteurs à entrefer variable.

(*) Séance du 12 avril 1965.
(1) *Rev. Gén. Électr.*, 68, 1959, p. 696-701.
(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 656.
(3) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2069.
(4) *Rev. Gén. Électr.*, 73, 1964, p. 217-226.

(*Institut Polytechnique*, 46, *avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Progrès récents dans l'étude des spectres d'arc et d'étincelle du thulium.* Note (*) de MM. **Jean Blaise** et **Pierre Camus**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les principales études des spectres de Tm I et Tm II sont dues d'une part pour le spectre d'arc à A. King (1) qui a classé 250 raies en fonction de leur température d'émission, W. F. Meggers [(2), (3)] qui a déterminé le multiplet fondamental et classé 62 raies et à R. Vetter [(4), (5)] qui par l'étude de la structure hyperfine de 70 raies a permis de déterminer les J et les écarts hyperfins de 17 niveaux pairs et 10 niveaux impairs; d'autre part pour le spectre d'étincelle à W. F. Meggers [(2), (3)] qui a déterminé le multiplet fondamental et 66 niveaux pairs.

La mesure des spectrogrammes Zeeman faits à Argonne National Laboratory par M. Fred et F. S. Tomkins, et une liste de longueurs d'onde du thulium de 0,9 à 2,4 μ récemment mesurées par J. L. Vergès (6) avec un spectromètre S.I.S.A.M. nous ont permis de donner les valeurs des J et des g de la presque totalité des niveaux connus et de trouver un certain nombre de nouveaux niveaux, tant dans le spectre d'arc, que dans le spectre d'étincelle.

Tableau I.

Tm I : *Niveaux impairs.*

T(K).	J.	g.	Configuration.	T(K).	J.	g.	Configuration.
0.....	7/2	1,143	$4f^{13}6s^2\,{}^2F^o$	32 181,4*...	3/2	0,72	-
8 771,3....	5/2	0,855	$4f^{13}6s^2\,{}^2F^o$	32 217,1....	9/2	1,333	$4f^{13}6s7s$
21 426,8*...	5/2?	-	-	32 359,3....	7/2	1,195	$4f^{13}6s7s$
22 419,7*...	7/2	-	$f^{13}ds$	32 479,3....	5/2	0,89	$4f^{13}6s7s$
23 036,4*...	7/2	-	-	33 221,6*...	7/2	-	-
23 335,1*...	7/2	-	-	33 961,1*...	7/2	-	-
23 431,8*...	5/2	-	$f^{13}ds$	34 069,2*...	1/2	0,666	$f^{13}ds$
23 941,0*...	9/2	-	$f^{12}ds$	39 089,5....	11/2	1,09	$f^{12}dsp$?
24 119,5*...	11/2	-	-	39 157,5*...	13/2	1,24	$f^{12}dsp$?
24 246,4*...	7/2	-	$f^{13}ds$	39 220,0....	9/2	1,12	-
24 437,8*...	11/2	-	$f^{13}ds$	39 244,5....	9/2	1,03	-
24 611,2*...	5/2	-	$f^{13}ds$	39 277,0....	7/2	-	-
24 708,0*...	7/2	-	-	39 362,6....	11/2	1,13	$f^{12}dsp$?
25 520,9*...	11/2	1,10	-	39 742,0....	9/2	1,112	-
25 699,7*...	9/2	-	-	40 763,9....	7/2	1,176	-
26 368,4*...	11/2	1,125	-	40 989,7*...	3/2	0,40	$4f^{13}6s7s$
27 440,7*...	9/2	-	-	41 074,3*...	5/2	0,99	$4f^{13}6s7s$
28 281,5*...	7/2?	-	-	41 211,9*...	7/2	1,18	$4f^{13}6s7s$
31 499,0*...	3/2	1,33	-				

Notes pour les tableaux I à IV :

* nouveau niveau;

? valeur de J ou configuration probable.

TABLEAU II.

Tm I : *Niveaux pairs.*

T (K).	J.	*g*.	Configu-ration.	T (K).	J.	*g*.	Configu-ration.
13 119,6*	9/2	1,305	$f^{12}\,ds^2$	28 023,9	5/2	1,150	–
16 742,2	7/2	1,324	$f^{13}\,sp$	28 051,3	5/2	0,960	$f^{12}\,ds^2$
16 956,9	7/2	1,17	$f^{12}\,ds^2$	28 143,7*	3/2	0,66	$f^{13}\,sp$
17 343,3	7/2	1,022	$f^{13}\,sp$	28 257,2*	9/2	1,12	$f^{13}\,sp$
17 613,6	9/2	1,191	$f^{13}\,sp$	28 420,4	9/2	1,26	–
17 752,6	5/2	1,186	$f^{13}\,sp$	28 448,5	5/2	1,00	$f^{13}\,sp$
18 837,4	9/2	1,13	$f^{12}\,ds^2$	28 555,8*	7/2	1,157	$f^{13}\,sp$
18 853,8*	11/2	1,15	$f^{12}\,ds^2$	28 563,7	9/2	1,23	–
18 990,4*	11/2	1,215	$f^{13}\,sp$	28 754,8*	9/2	0,985	$f^{12}\,ds^2$
19 132,2*	3/2	0,88	$f^{13}\,sp$	29 151,9*	5/2 ?	1,13	–
19 548,8	5/2	1,000	$f^{13}\,sp$	29 260,6	7/2	0,928	$f^{12}\,ds^2$
19 748,5	9/2	1,29	$f^{13}\,sp$	29 294,8	7/2	1,028	–
19 753,8	7/2	1,18	$f^{13}\,sp$	29 316,7	9/2	0,978	–
21 120,8	7/2	1,137	$f^{12}\,ds^2$	30 082,2*	5/2	0,813	–
21 161,4	5/2	1,13	$f^{12}\,ds^2$	30 124,0*	7/2	0,955	$f^{12}\,ds^2$
21 737,7	9/2	1,13	$f^{12}\,ds^2$	30 302,4	5/2	0,910	–
22 791,2	7/2	1,14	$f^{12}\,ds^2$	30 914,9	9/2	0,990	$f^{12}\,ds^2$
22 929,7	5/2	1,152	$f^{12}\,ds^2$?	31 186,6*	3/2	0,80	$f^{12}\,ds^2$?
23 781,7	9/2	1,14	–	31 431,9	5/2	1,07	$f^{12}\,ds^2$?
23 873,2	7/2	1,135	–	31 510,2	7/2	1,11	$f^{12}\,ds^2$
24 348,7	9/2	1,12	–	31 521,0*	3/2	0,79	$f^{13}\,sp$
24 418,0	5/2	1,14	$f^{13}\,sp$	32 174,5	5/2	1,160	–
25 656,0	5/2	0,724	$f^{13}\,sp$	32 446,3	7/2	0,891	$f^{12}\,ds^2$
25 717,2	7/2	1,02	$f^{13}\,sp$	32 811,0	7/2	1,04	–
25 745,1	5/2	1,14	$f^{13}\,sp$	32 928,7*	3/2	0,935	–
26 126,9	5/2	1,100	$f^{13}\,sp$	33 489,4*	3/2	1,468	$f^{12}\,ds^2$
26 439,5	7/2	1,000	$f^{13}\,sp$	33 623,7	7/2	0,92	$f^{13}\,sp$
26 488,7*	3/2	0,85	$f^{13}\,sp$	34 085,2	5/2	0,950	$f^{13}\,sp$
26 646,2	9/2	0,961	$f^{12}\,ds^2$	34 297,3	7/2	0,915	$f^{12}\,ds^2$
26 701,3	7/2	1,076	$f^{12}\,ds^2$?	35 026,2*	5/2	1,022	–
26 889,1*	9/2	1,11	$f^{12}\,ds^2$	35 089,7*	3/2	0,85	$f^{12}\,ds^2$
27 314,5*	1/2	—0,015	$f^{13}\,sp$	38 502,0*	9/2	–	–
27 584,4	7/2	1,054	–	40 787,3*	5/2	0,91	–
27 624,4*	3/2	0,79	$f^{12}\,ds^2$				

TABLEAU III.

Tm II : *Niveaux impairs.*

T (K).	J.	*g*.	Configuration.	T (K).	J.	*g*.	Configuration.
0	4	1,250	$4f^{13}\,6s\ ^3F^o_4$	21 978,7*	2	–	$4f^{13}\,5d$
236,9	3	1,035	$4f^{13}\,6s\ ^3F^o_3$	22 142,0*	1	1,325	$4f^{13}\,5d$
8 769,7	2	0,667	$4f^{13}\,6s\ ^3F^o_2$	22 908,0*	4	–	$4f^{13}\,5d$
8 957,5	3	1,055	$4f^{13}\,6s\ ^1F^o_3$	24 273,2*	4	–	$4f^{13}\,5d$
17 624,7*	2	1,48	$4f^{13}\,5d$	24 909,4*	5	–	$4f^{13}\,5d$
20 228,8*	5	1,020	$4f^{13}\,5d$	25 290,0*	3	–	$4f^{13}\,5d$
21 133,6*	6	1,167	$4f^{13}\,5d$	30 152,1*	5	–	$4f^{13}\,5d$
21 713,7*	3	–	$4f^{13}\,5d$				

TABLEAU IV.

Tm II : *Niveaux pairs.*

T (K).	J.	g.	Configuration.	T (K).	J.	g.	Configuration.
20 693,0......	5	1,121	$f^{12} ds$	33 391,5......	4	1,03	$f^{12} ds$
21 608,3......	3	1,10	$f^{12} ds$	33 398,7......	3	1,07	$f^{12} ds$
22 105,1*.....	5	1,16	–	33 474,0*.....	4	1,21	–
22 308,9......	4	1,24	$f^{12} ds$	33 565,1......	3	0,88	$f^{12} ds$
23 768,9*.....	5	1,04	$f^{12} ds$	33 666,0......	4	0,908	$f^{12} s^2$
23 803,3......	4	1,08	$f^{12} ds$	34 157,7*.....	7	1,060	$f^{12} ds$
25 014,7......	5	1,185	$f^{12} ds$	34 307,5......	4	0,98	$f^{12} ds$
25 257,5......	3	1,225	$f^{12} ds$	34 398,3......	3	0,98	$f^{12} ds$
25 498,8......	2	0,89	$f^{12} ds$	34 404,3......	2	0,79	–
25 696,2......	4	1,25	$f^{12} ds$	34 580,8*.....	5	1,055	–
25 980,0......	3	1,260	$f^{13} p$	34 871,4......	4	1,05	$f^{12} ds$
26 188,4*.....	5	1,20	$f^{13} p$	34 913,9......	3	1,377	$f^{12} ds$
26 193,3*.....	3	1,365	–	34 984,9*.....	1	0,877	–
26 574,7......	4	1,057	$f^{13} p$	35 004,0......	2	0,99	$f^{13} p$
26 578,8......	3	1,069	$f^{12} ds$	35 274,5......	2	1,15	$f^{12} ds$
26 837,6......	3	1,085	$f^{12} s^2$	35 380,1......	3	0,92	$f^{13} p$
26 867,8*.....	5	0,94	–	35 753,7......	3	1,152	$f^{12} ds$
27 009,4......	4	1,19	$f^{12} ds$	35 772,7*.....	5	1,12	–
27 254,4......	4	1,084	$f^{12} ds$	35 806,8*.....	1	0,885	–
27 702,4......	3	1,10	$f^{12} ds$	35 833,6......	2	1,05	–
28 267,9......	3	1,11	$f^{12} ds$	35 966,4......	4	1,21	
28 276,3......	5	1,21	$f^{12} ds$	36 041,0......	3	1,145	$f^{12} ds$
28 875,1......	5	1,18	$f^{13} p$	36 132,1......	3	0,915	$f^{12} ds$
29 183,4......	4	1,15	$f^{12} ds$	36 547,9......	4	0,89	–
29 285,7......	2	0,96	$f^{12} ds$	36 869,0......	3	1,11	$f^{12} ds$
29 425,0......	3	1,05	$f^{13} p$	37 151,1......	2	1,273	$f^{12} ds$
29 679,8......	3	–	$f^{12} ds$	37 482,7......	2	1,11	–
29 842,3*.....	5	1,145	$f^{12} ds$	37 841,2......	2	1,387	–
29 967,1......	2	1,05	$f^{13} p$	37 916,1......	1	0,58	$f^{13} p$?
30 197,3*.....	5	0,950	$f^{12} ds$	37 957,7......	3	0,915	–
30 377,2......	4	1,18	$f^{13} p$	38 093,4......	4	1,06	
30 508,7......	4	1,25	–	38 361,4......	4	1,035	–
30 627,6......	5	1,125	$f^{12} ds$	38 582,9......	3	1,00	$f^{13} p$
30 684,4......	3	1,050	$f^{12} ds$	38 990,6*.....	1	1,370	–
30 840,7......	4	1,290	–	39 000,7......	2	1,16	$f^{12} ds$
31 036,6......	3	1,080	–	39 162,1*.....	4	1,05	$f^{13} p$
31 090,1*.....	2	1,03	$f^{12} ds$	39 196,7......	2	1,03	$f^{12} ds$
31 135,7......	4	0,90	$f^{12} ds$	39 514,6*.....	2	1,247	–
31 501,0*.....	4	1,22	–	39 554,1......	3	1,101	$f^{12} ds$
31 726,4*.....	5	1,055	$f^{12} ds$	39 843,2......	4	1,11	–
31 745,5......	3	0,950	$f^{12} ds$	39 893,8......	3	1,006	$f^{12} ds$
31 877,3*.....	1	1,07	–	40 056,3......	2	1,23	–
31 900,0......	4	1,17	$f^{12} ds$	40 063,5*.....	1	1,370	–
31 926,8......	5	1,175	–	40 232,3......	2	1,160	$f^{12} s^2$
32 500,3......	2	0,98	$f^{12} ds$	40 505,9......	2	1,135	–
33 036,6*.....	5	1,265	–	40 545,3......	3	1,010	$f^{12} ds$
33 096,8......	2	0,73	$f^{12} ds$	40 988,6*.....	1	0,66	–
33 224,5......	5	–	$f^{12} ds$				

Ces résultats ont donné lieu à différentes études théoriques selon les méthodes de Racah.

Pour Tm I, Y. Bordarier (7) a calculé les configurations $4f^{13}\,6s\,7s$ et $4f^{13}\,6s\,6p$ et nous étudions actuellement les ensembles de configurations : $4f^{13}\,(5d+6s)\,6p + 4f^{12}5d\,6s^2$ pour la parité paire et $4f^{13}\,(5d+6s)^2 + 4f^{12}\,5d\,6s\,6p$ pour la parité impaire.

Pour Tm II, N. Spector (8) a déjà contribué à l'étude théorique des configurations $4f^{13}\,5d$, $4f^{13}\,6p$, $4f^{12}\,6s^2$, $4f^{12}\,5d\,6s$ et nous avons repris les calculs de $4f^{13}\,5d$ et $4f^{13}\,6p$ en fonction des nouvelles données expérimentales.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) A. KING, *Astroph. J.*, 94, 1941, p. 226.
(2) W. F. MEGGERS, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 96.
(3) W. F. MEGGERS, C. H. CORLISS et B. F. SCHRIBNER, *Tables of Spectral Lines Intensities*, National Bureau of Standards, Monograph 32, Part I, 1961.
(4) R. VETTER, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1963; J. BLAISE et R. VETTER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 630.
(5) Y. BORDARIER, R. VETTER et J. BLAISE, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 1107.
(6) J. L. VERGES, Communication personnelle, 1964.
(7) Y. BORDARIER, Thèse de 3e cycle, Paris, 1964.
(8) N. SPECTOR, *Thèse*, Hebrew University of Jerusalem, 1962.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire des mouvements moléculaires dans l'iododurène, le bromodurène et le chlorodurène cristallisés.* Note (*) de MM. **Marcel Eveno** et **Jean Meinnel**, présentée par M. René Lucas.

A — 160°C, la position des molécules est parfaitement définie dans le réseau, seuls les quatre groupes CH_3 effectuent des réorientations autour de leur axe C_3. Lorsque la température s'élève, la situation reste sensiblement inchangée pour l'iododurène jusqu'au point de fusion. Le bromodurène présente une transition vers + 38°C qu'il est possible d'attribuer à l'apparition de la possibilité de réorientation d'une partie des molécules autour d'un axe perpendiculaire au cycle benzénique. Il n'y a pas de transition brusque pour le chlorodurène, le nombre de molécules se réorientant autour d'un axe perpendiculaire au cycle augmente progressivement lorsque la température s'élève jusqu'au point de fusion.

Dans le but d'étudier les mouvements moléculaires dans l'iododurène, le bromodurène et le chlorodurène purifiés par fusion de zones ([1]), les spectres de résonance magnétique nucléaire des protons de ces composés ont été étudiés entre — 160°C et le point de fusion, à la fréquence de 25 MHz.

Résultats expérimentaux (*fig.* 1, 2, 3 et 4). — Le spectre de l'iododurène ne présente pas de structure fine; il change peu de — 160°C à la fusion.

De — 160 à + 38°C, le spectre du bromodurène est semblable à celui de l'iododurène. Vers + 38°C apparaît une structure fine, le second moment tombe à 6,4 gauss^2 et diminue légèrement jusqu'à 6 gauss^2 au voisinage de la fusion. Au refroidissement la transformation se fait avec retard.

Le spectre du chlorodurène, semblable à celui de l'iododurène à — 160°C, se rétrécit régulièrement lorsque la température s'élève, la structure fine devenant de plus en plus apparente.

Interprétation. — Le second moment du réseau rigide peut être calculé à l'aide de la formule de Van Vleck [([2]), ([3])]. La contribution intramoléculaire a été calculée en admettant que les CH_3 étaient placés symétriquement par rapport au plan contenant les atomes de carbone, dans une position qui rend maximale la plus courte distance entre les protons des deux groupes voisins ([4]), les distances entre atomes étant celles rappelées par Andrew ([4]).

On a obtenu ainsi

$$\Delta H^2_{2\,(\text{intra})} = 22,5 \text{ gauss}^2.$$

La contribution intermoléculaire a été estimée à 5 gauss^2 ([4]). Le second moment serait donc de 27,5 gauss^2, valeur nettement supérieure à celle observée à — 160°C pour les trois corps.

On peut chercher l'explication de cet écart dans les mouvements de la molécule ou d'une partie de la molécule ([5]). Le mouvement le plus simple consiste en la réorientation des groupes CH_3 autour de leur axe C_3.

Fig. 1, 2 et 3. — Dérivée de la raie d'absorption magnétique nucléaire en fonction du champ appliqué.

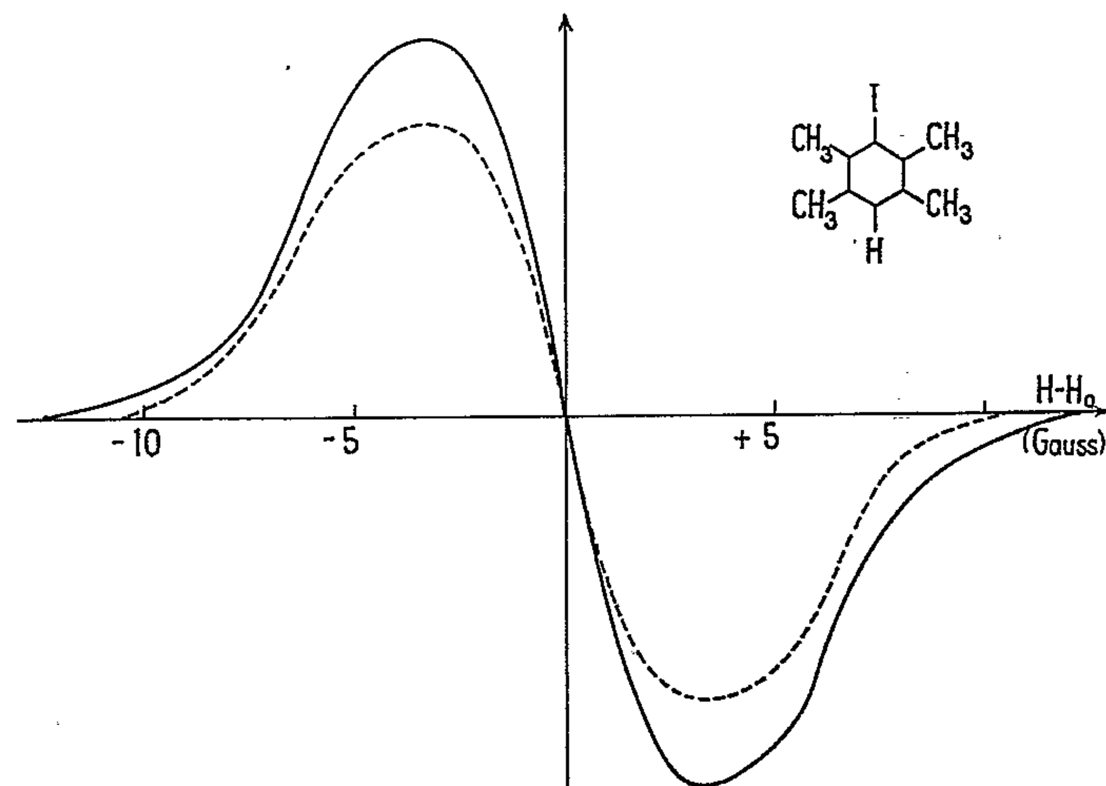


Fig. 1. — Iododurène. ——— $t = -160°C$; - - - - - - - $t = +75°C$.

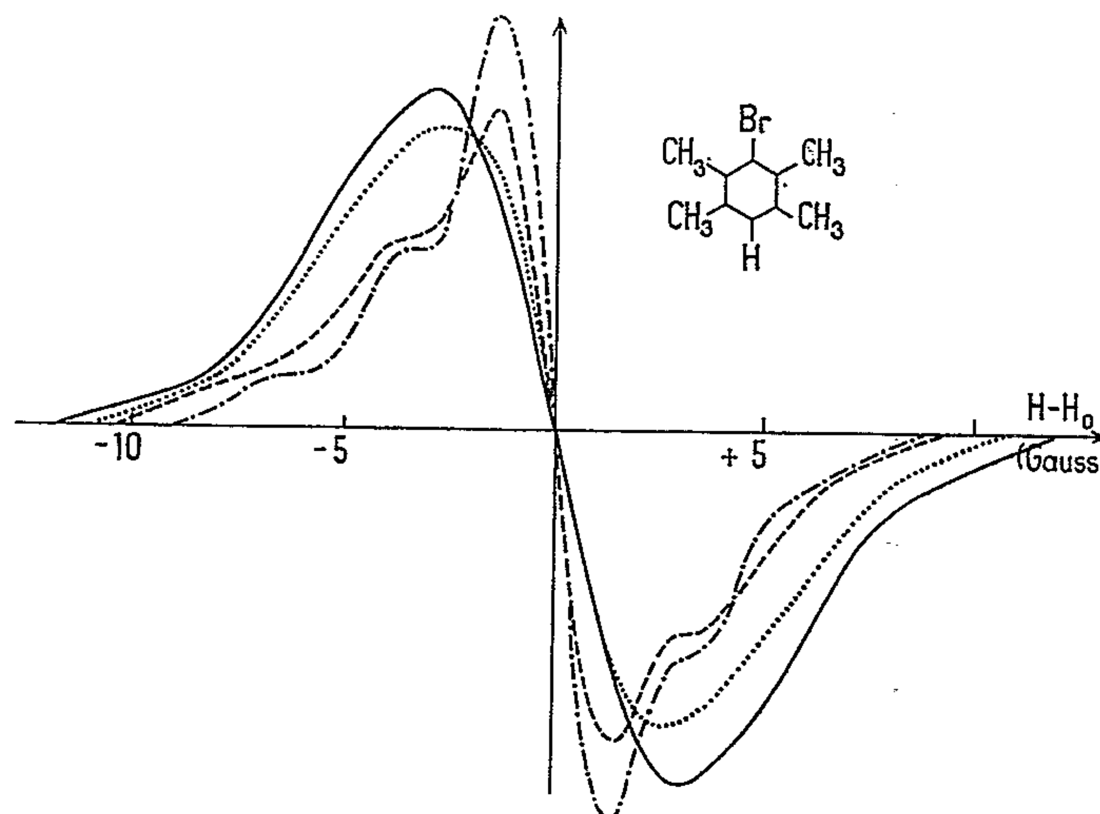


Fig. 2. — Bromodurène. ——— $t = -152°C$; .... $t = +35°C$; - - - - - - - $t = +38°C$; · — · — · $t = +52°C$.

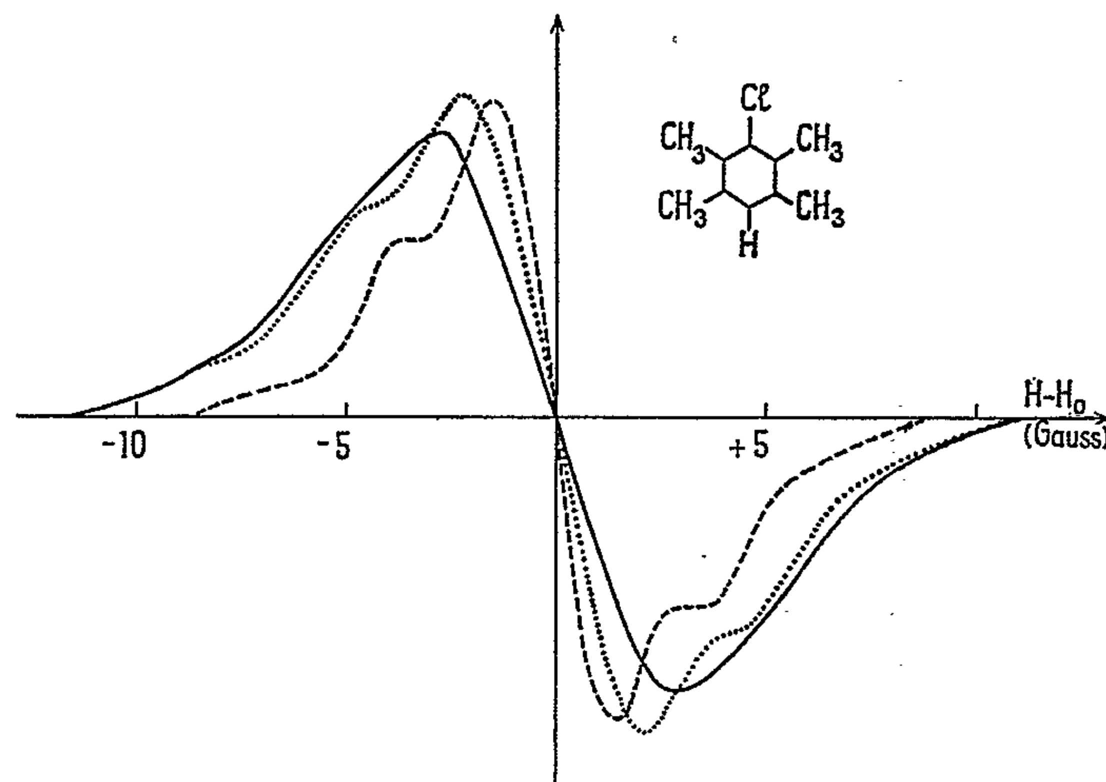


Fig. 3. — Chlorodurène. —— $t = -156°C$; ..... $t = -124°C$; - - - - $t = +39°C$.

Si l'on suppose que les quatre CH_3 se réorientent, la contribution intramoléculaire devient 7,5 gauss² et le second moment total 12,5 gauss² environ. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale 11,8 gauss² trouvée pour les trois composés à — 160°C. Nous adopterons donc cette explication.

La légère diminution du second moment de l'iododurène entre — 160 et + 80°C peut être expliquée par les effets combinés de l'expansion du réseau et d'un mouvement vibrationnel de faible amplitude de la molécule ([4]).

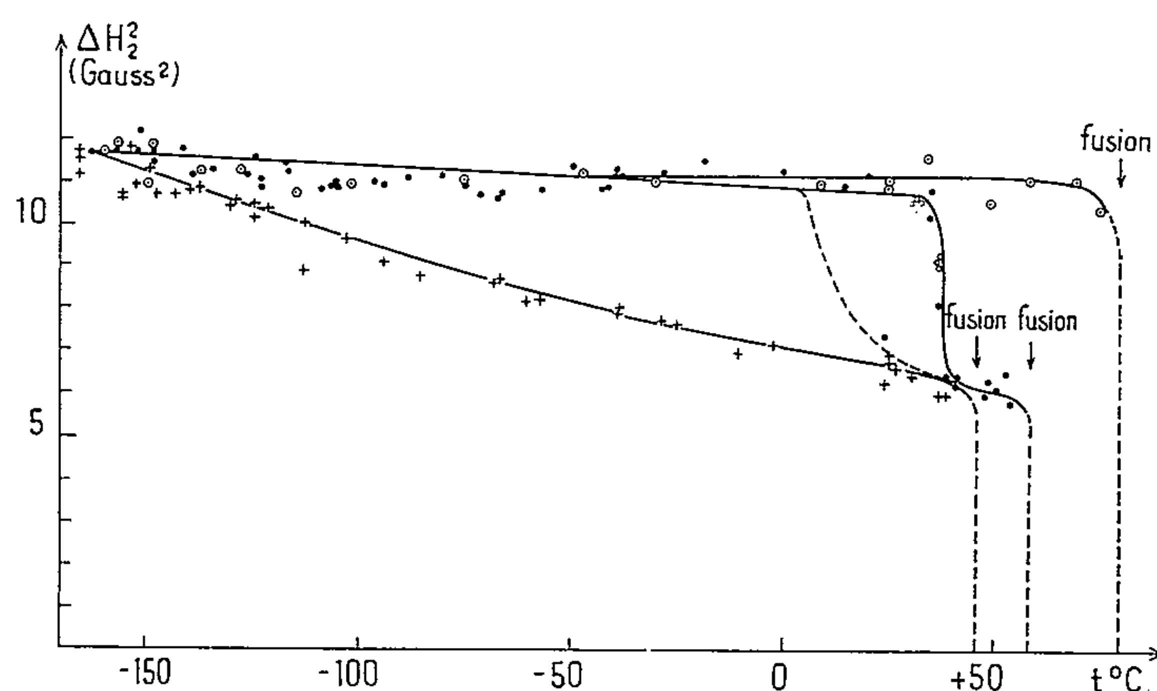


Fig. 4. — Variation avec la température du second moment de la raie de résonance.

⊙ Iododurène.
● Bromodurène.
+ Chlorodurène.

L'explication de la faible variation du second moment du bromodurène entre — 160 et + 38°C est la même que pour l'iododurène. La diminution importante du second moment à + 38°C indique qu'un nouveau type de mouvement prend naissance à cette température. Un mouvement vibrationnel ne semble pas devoir affecter le second moment d'une telle façon; on peut penser qu'en plus de la réorientation des groupes CH_3 il existe une réorientation de la molécule tout entière. Le mouvement le plus probable, expliquant d'ailleurs la brusque augmentation de la constante diélectrique à cette même température ([1]), semble être une réorientation autour d'un axe perpendiculaire au cycle benzénique, ce qui est compatible avec les premiers résultats des études des projections de densités électroniques aux rayons X ([7]).

La contribution au second moment des groupes CH_3 dans le cas de ces deux mouvements superposés, dans l'hypothèse où ces mouvements ne sont pas en corrélation, serait de l'ordre de 1,4 gauss² ([6]). Les autres contributions, dues aux interactions entre les groupes CH_3 et H, intra- et intermoléculaires, difficiles à évaluer, sont certainement réduites de façon considérable. On pourrait s'attendre à trouver pour le second moment

total une valeur voisine de 2,5 gauss[2], valeur présentée par l'hexaméthylbenzène qui effectue de tels mouvements (4), valeur que nous avons observée également avec le dichlorodurène au-dessus de — 110°C. Le second moment observé est nettement supérieur : 6,4 gauss[2]. Si l'on admet qu'une partie seulement des molécules effectue un tel mouvement, le pourcentage des molécules se réorientant serait de l'ordre de 60 %.

Dans le cas du chlorodurène, la diminution régulière du second moment, lorsque la température s'élève peut être interprétée par l'accroissement du pourcentage de molécules qui se réorientent : ce pourcentage atteindrait environ 60 % au voisinage de la fusion. Le fait que la constante et l'absorption diélectriques croissent régulièrement lorsque la température s'élève (1) serait compatible avec ces hypothèses.

Le comportement de ces composés est différent de celui de l'hexaméthylbenzène ou du dichlorodurène dans lesquels l'ensemble des molécules participe simultanément au mouvement de réorientation.

(*) Séance du 15 mars 1965.

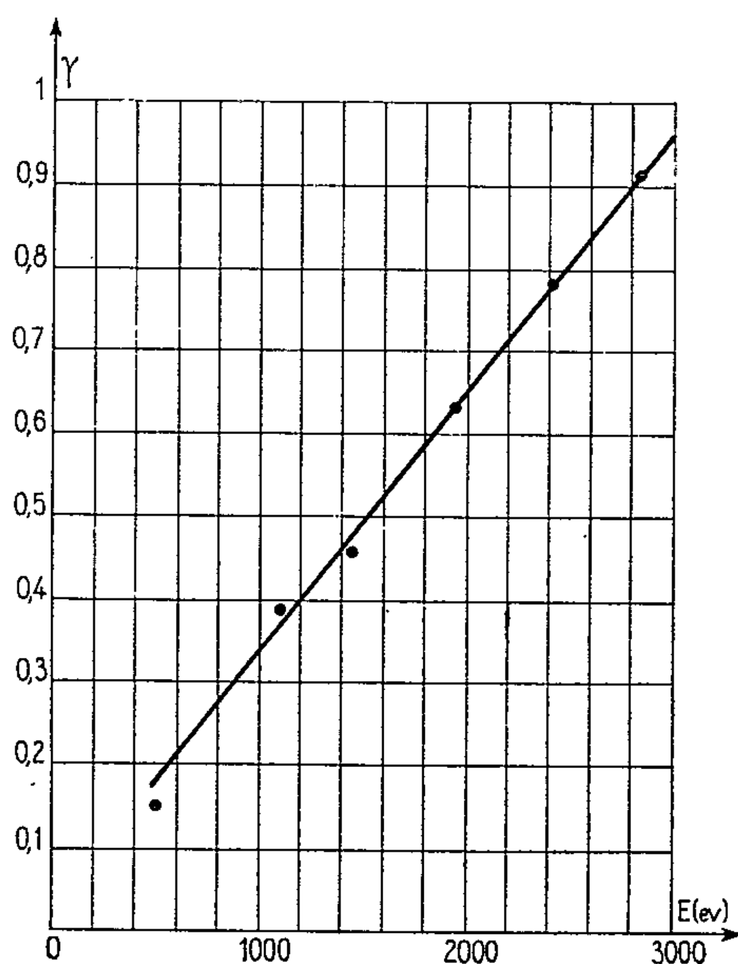
(1) Y. Balcou, P. Grégoire et J. Meinnel., *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(2) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1172.
(3) E. R. Andrew et R. G. Eades, *Proc. Phys. Soc. London*, A, 216, 1953, p. 402.
(4) E. R. Andrew, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 607-616.
(5) H. S. Gutowsky et G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 162.
(6) J. G. Powles et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1965-1703.
(7) G. Charbonneau, J. Baudour, J. C. Messager et J. Meinnel, *J. Chim. Phys.*, 1, 1965 (sous presse).

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, 1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Variation en fonction de l'énergie du taux d'émission électronique produite par l'impact d'un jet moléculaire de haute énergie sur une surface métallique.* Note (*) de MM. **F. Marcel Devienne, Jean-Claude Roustan** et **Jacques Souquet**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans une Note précédente (¹) nous avons montré l'influence d'un certain nombre de facteurs physiques sur l'émission électronique produite par l'impact d'un jet moléculaire d'argon correspondant à des énergies comprises entre 500 et 3 000 eV.

Nous avons montré en particulier l'influence de l'état de surface et de sa propreté, celui de la nature de la surface métallique et de l'angle d'incidence.



Les résultats obtenus correspondraient à une énergie très voisine de 2 000 eV.

L'étude de la variation du γ en fonction de l'énergie des molécules incidentes a pu être effectuées après la mise au point d'une méthode destinée à déterminer avec précision les intensités des jets moléculaires rapides (²). La mesure absolue du γ a pu être effectuée en disposant sur un chariot porte-objet télécommandable, d'une part, l'appareil destiné à mesurer l'intensité du jet moléculaire et, d'autre part, une cible en aluminium qu'on avait soin de dégazer grâce à un bombardement ionique préalable avant de mesurer le courant secondaire produit par l'impact des molécules rapides.

Nous avons également mesuré la vitesse des molécules rapides de manière à connaître leur énergie avec précision. L'expérience montrant en général que l'énergie cinétique de ces molécules n'est pas exactement égale à celle qu'elles sont supposées avoir, en mesurant la tension d'accélération des ions.

Le tableau suivant donne les valeurs du γ obtenues pour des atomes d'argon heurtant une surface dégazée d'aluminium ordinaire.

V extraction (V).	E (eV).	γ.
3 000	2 850	0,91
2 500	2 410	0,79
2 000	1 960	0,64
1 500	1 470	0,45
1 000	1 080	0,39
500	515	0,15

La première colonne du tableau indique la tension d'extraction des ions, la seconde colonne donne l'énergie réelle des molécules incidentes et enfin l'on a indiqué sur la troisième colonne les valeurs du γ correspondant à ces énergies.

La figure représente les valeurs données par le tableau de variation. Elle montre que la variation du γ est très sensiblement linéaire, entre 2 850 et 500 eV.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) F. M. Devienne, J. C. Roustan et J. Souquet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 140.
(2) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1497.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice, Alpes-Maritimes.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence de la vitesse de formation des couches très minces de cuivre sur leur transparence.* Note (*) de Mme **Noelle Emeric** et M. **Alain Emeric**, présentée par M. Jean Laval.

Les couches minces de cuivre préparées très lentement présentent des différences notables par rapport à celles préparées plus rapidement. En passant des premières aux secondes, on constate que :

1° dans le violet et le proche ultraviolet le comportement optique en fonction de l'épaisseur est différent;

2° dans le visible l'absorption anormale se déplace vers les courtes longueurs d'onde;

3° l'absorption infrarouge est plus faible.

On a récemment étudié (1) le comportement optique de couches très minces d'or en fonction de la vitesse de formation. Les grandes différences apparaissant pour ce métal, entre les propriétés des couches préparées rapidement et celles des dépôts formés très lentement, nous ont incités à rechercher l'influence du même facteur sur le cuivre.

Préparation et étude des couches. — Les couches sont préparées par vaporisation thermique sur une lame prismatique en quartz sous des pressions comprises entre 5.10^{-8} et 10^{-7} torr. Les mesures du facteur de transmission sont réalisées sous cette pression, dès la fin de la préparation. Afin d'étudier également l'évolution des couches, les mesures ont été reprises à des intervalles d'environ 24 h : 1° sous la pression limite; 2° sous 10^{-2} torr environ; 3° après retour à la pression limite.

Résultats expérimentaux. — 1. *Étude sous vide.* — 1° La figure 1 représente les variations du facteur de transmission pour 11 couches de cuivre préparées à des vitesses voisines de 0,3 Å/s. Les « épaisseurs pesées » sont comprises entre quelques angströms pour les couches les plus minces et 50 Å environ pour les plus épaisses. Quatre régions distinctes apparaissent sur cette figure :

a. pour $\lambda < 5\,600$ Å, le facteur de transmission est presque constant, il présente cependant un léger minimum se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur croît; l'absorption dans ce domaine croît fortement avec l'épaisseur;

b. pour $5\,600 < \lambda < 6\,000$ Å, on observe un trou de transparence, absent sur les couches les plus minces, et d'autant plus marqué que la quantité de matière déposée est plus forte;

c. pour la fin du spectre visible on retrouve la région d'absorption anormale (2);

d. enfin pour $\lambda > 9\,000$ Å, il existe une absorption importante qui apparaît même pour les très faibles épaisseurs, et rejoint rapidement la bande précédente avec laquelle elle se confond. L'absorption du spectre

infrarouge étant vraisemblablement due à l'action des électrons libres, il faut admettre que les grains constituant les couches, même les plus

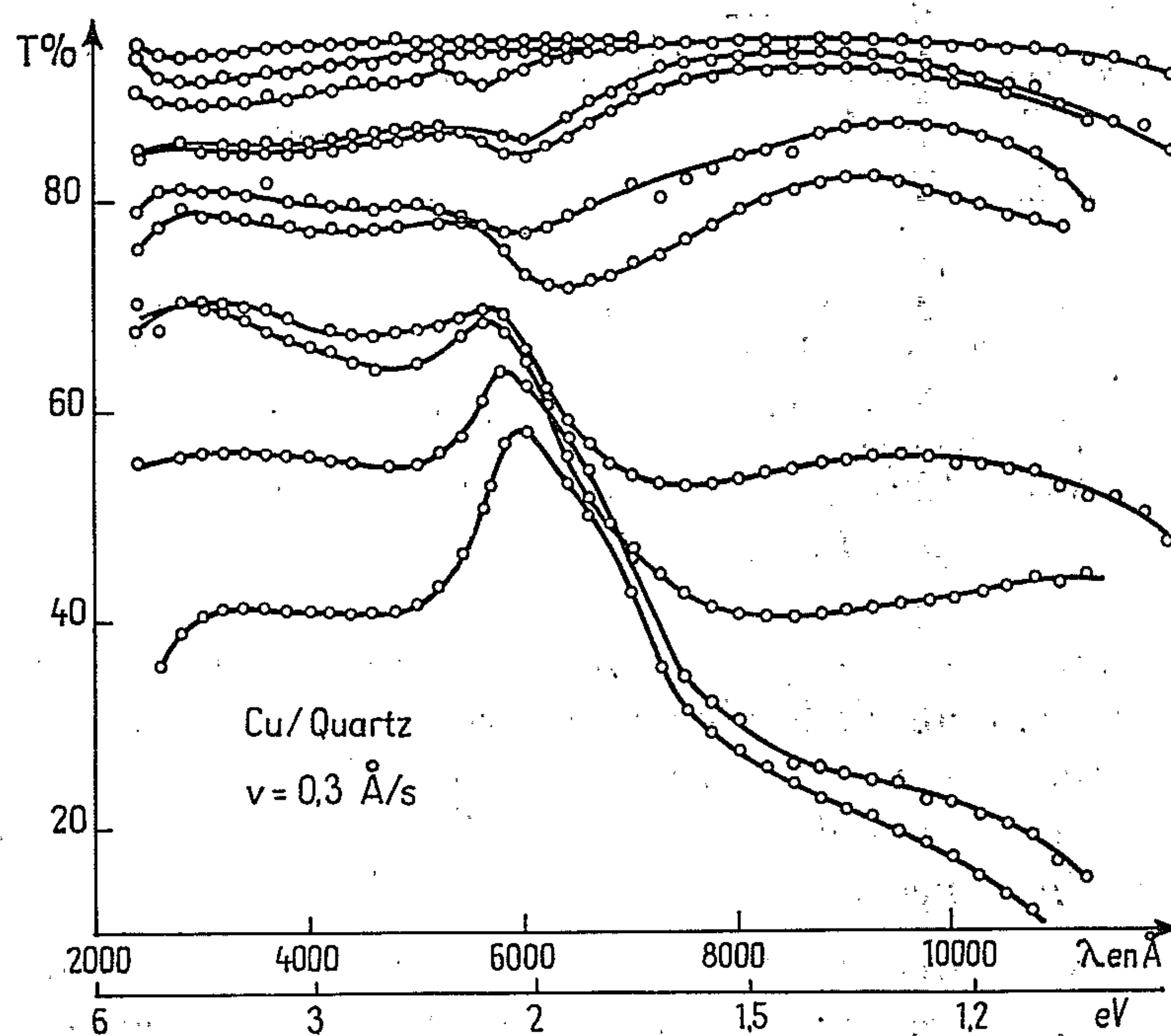


Fig. 1.

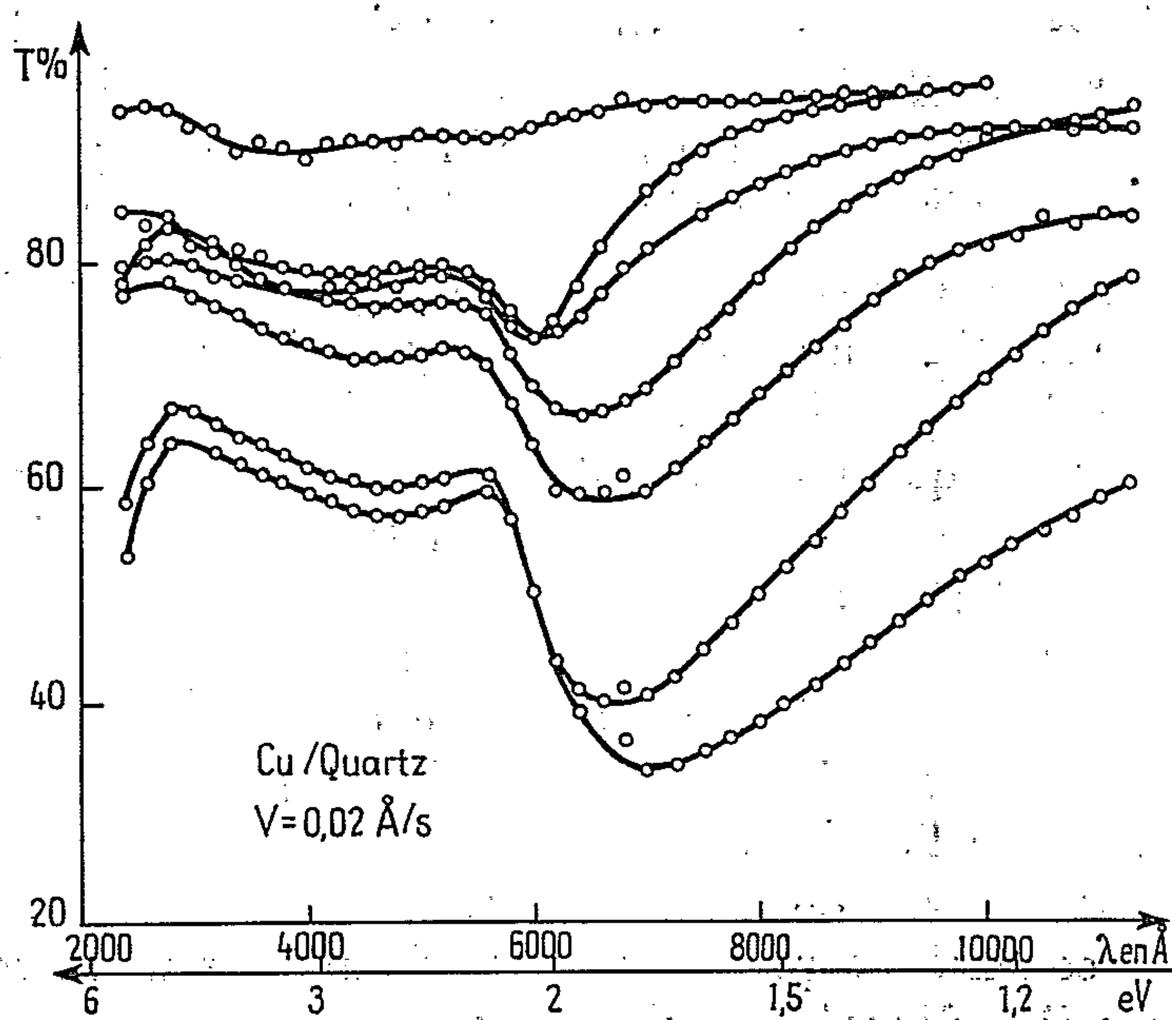


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde pour deux vitesses de formation différentes.

minces, sont relativement gros ou bien que les interactions entre cristallites sont importantes dès les plus faibles épaisseurs.

Notons que la concordance entre nos résultats et ceux de R. Payan et G. Rasigni [2] (4 000 Å < λ < 7 250 Å; épaisseurs < 24 Å) pour des couches préparées à la vitesse de 5 Å/s montre que dans un très large

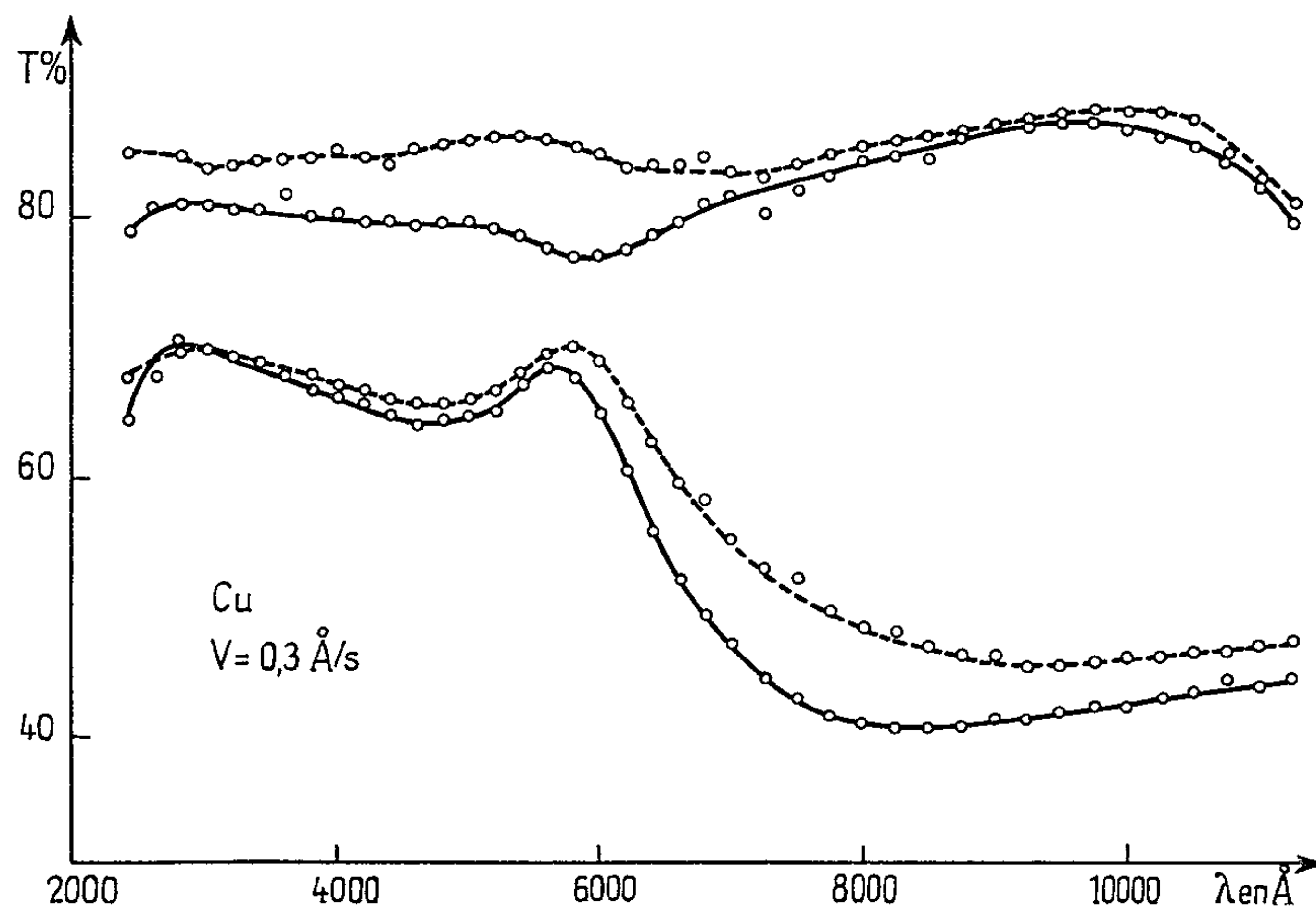


Fig. 3.

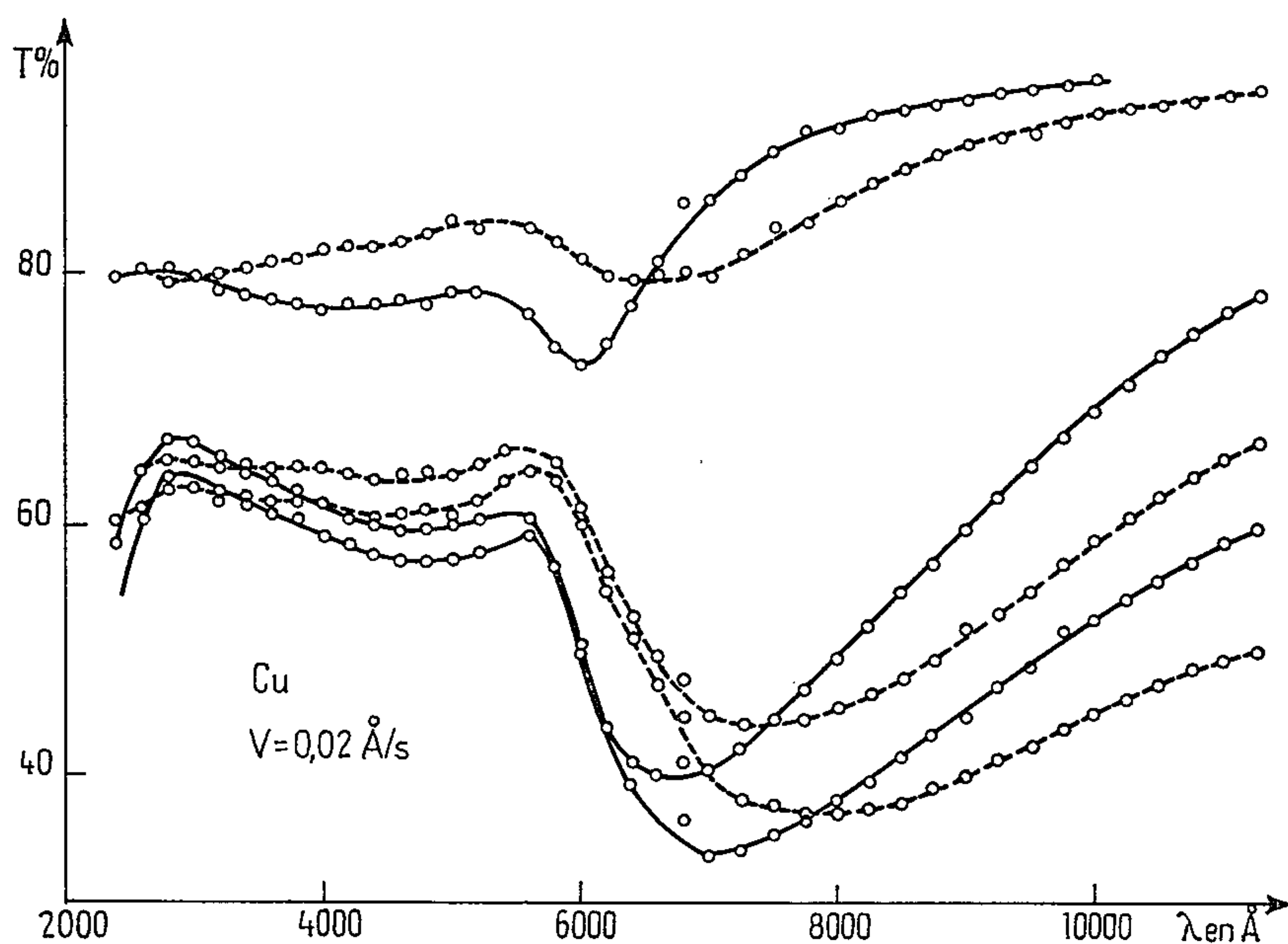


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Évolution du facteur de transmission.
Traits continus : mesures sous vide.
Traits discontinus : mesures sous 10^{-2} torr.

domaine de vitesse de formation l'absorption optique des couches très minces, donc vraisemblablement leur structure, n'est pas modifiée.

2° La figure 2 représente les résultats relatifs à sept couches de cuivre préparées à des vitesses voisines de 0,02 Å/s environ. « L'épaisseur pesée »

la plus forte correspond à 80 Å environ. On observe les mêmes régions que sur la figure 1. Si l'on compare en détail ce réseau de courbes au précédent, on observe que pour les vitesses très faibles :

a. dans la région violette et ultraviolette, l'absorption est comparativement plus forte pour les faibles épaisseurs; un trou de transparence apparaît plus nettement vers 3 000 Å;

b. le trou de transparence dans le spectre visible est déplacé vers les courtes longueurs d'onde d'environ 500 Å;

c. le lieu du maximum d'absorption anormale, pratiquement confondu avec celui des vitesses élevées pour les faibles épaisseurs, se déplace nettement vers le violet lorsque l'épaisseur croît;

d. enfin l'absorption infrarouge a disparu.

Il semble donc que les couches préparées très lentement soient composées de grains ne subissant pas d'interaction.

Il ne nous a pas été possible, avec d'aussi faibles vitesses de projection, de préparer des couches plus épaisses appartenant à cette famille. Au-delà de l'épaisseur signalée on retombe sur des courbes présentant manifestement les caractéristiques des couches préparées rapidement. On assiste ici vraisemblablement à un phénomène de recristallisation ([3]).

Malgré des variations certaines de la vitesse de formation autour de la valeur annoncée lors des différents essais réalisés, nous n'avons jamais obtenu de courbe montrant, pour un même domaine d'épaisseurs un passage progressif de la figure 1 à la figure 2. Il semble donc que nous soyons en présence de deux familles de courbes seulement. Le passage de l'une à l'autre famille se réalise de façon discontinue pour une vitesse critique comprise entre 0,3 et 0,02 Å/s. Cette discontinuité paraît liée à un changement de mode de croissance.

2. *Évolution des couches.* — Les mesures effectuées montrent que les couches conservent les mêmes propriétés pendant toute la durée de leur séjour sous vide élevé. La remontée de pression affecte de façon notable le facteur de transmission, ceci pour toutes les couches de cuivre étudiées (*fig.* 3 et 4). Cette évolution est irréversible : le retour à des pressions de l'ordre de 10^{-8} torr n'entraîne pas un retour à l'état initial.

INTERPRÉTATION. — Une interprétation complète des résultats obtenus pour l'or et le cuivre ne peut être réalisée en utilisant uniquement la notion d'oscillations collectives d'électrons. Nous verrons dans un prochain article que des modifications dans les niveaux énergétiques apparaissent vraisemblablement dans le cas des préparations très lentes.

(*) Séance du 12 avril 1965.

([1]) N. EMERIC et A. EMERIC, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 845.
([2]) R. PAYAN et G. RASIGNI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1272.
([3]) S. YAMAGUCHI, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 78.

(*Laboratoire de Physique C.P.E.M.* 2, *Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille,* 3e.)

LAMES MINCES. — *Étude expérimentale comparée de l'absorption optique de certains métaux pris en couches minces ou à l'état massif.* Note (*) de M. **Max Belzons**, présentée par M. Jean Laval.

On compare l'absorption optique : $2\nu\chi d/\lambda$ de couches minces de fer, de cobalt et de nickel, à l'absorption unitaire $2\nu_\infty\chi_\infty/\lambda$ du métal massif. On montre que ces deux absorptions sont quasi proportionnelles, dans une région spectrale dont la limite inférieure semble spécifique du métal. Une étude analogue faite pour l'argent et le cuivre, à partir de résultats expérimentaux d'autres auteurs, amène à penser qu'il s'agit de la longueur d'onde caractéristique d'une transition électronique.

INTRODUCTION. — Les propriétés optiques d'une couche mince, peuvent être, du fait même de sa structure extrêmement divisée, fort différentes de celles du métal pris sous l'état massif [(1), (2)].

Dans le cas des métaux de transition, fer, cobalt et nickel, ainsi que pour l'argent et le cuivre, nous allons cependant montrer que l'absorption optique présentée par le métal en couche mince semble, tout au moins dans un certain domaine spectral, indépendante de la structure et simplement proportionnelle à celle du métal massif [(3), (4)].

1. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES VARIATIONS DE $2\nu\chi d/2\nu_\infty\chi_\infty = f(\lambda)$. Cette fonction représente le rapport de l'absorption due au volume de couche mince (épaisseur d, constantes optiques ν et χ) déposé sur l'aire unité, à l'absorption par unité de volume du métal massif.

A. *Fer, cobalt et nickel.* — Les résultats représentés ci-dessous (*fig.* 1, 2 et 3) correspondent, pour les trois métaux, à une série de cinq couches minces d'épaisseurs croissantes et préparées simultanément.

On remarquera une grande analogie de forme entre les courbes donnant $2\nu\chi d/2\nu_\infty\chi_\infty$ en fonction de la longueur d'onde; leur caractéristique principale étant l'existence, dans une région spectrale notée (2), d'un palier quasi-horizontal dont les longueurs d'onde limites λ_1 et λ_2 sont, pour une préparation donnée, indépendantes de l'épaisseur des couches.

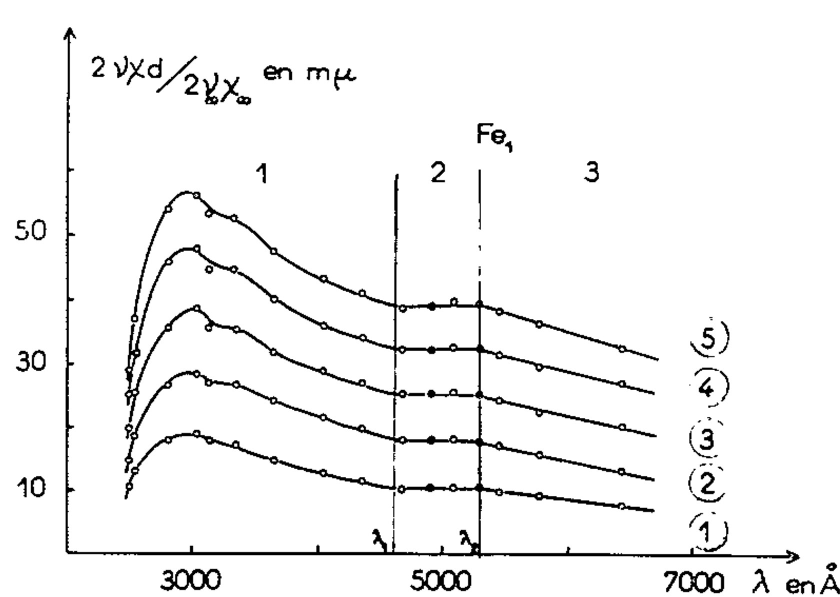


Fig. 1.

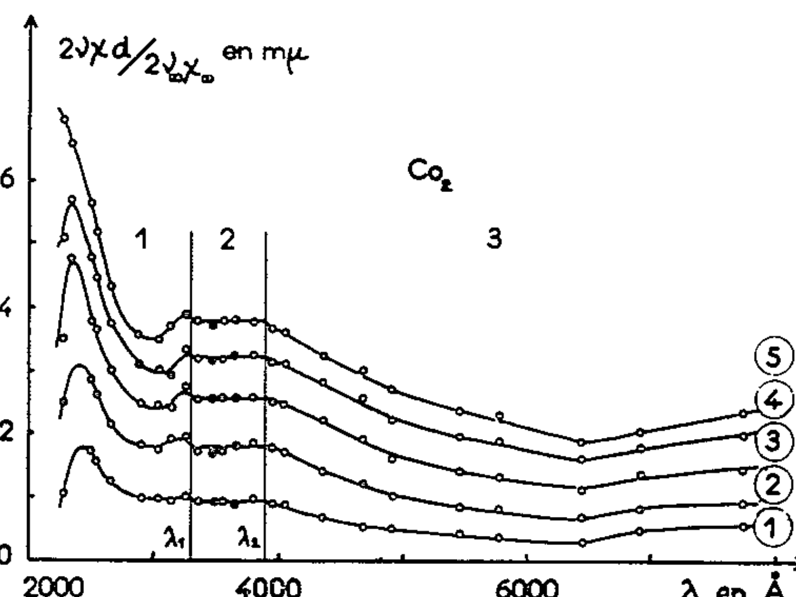


Fig. 2.

Fig. 1. — Fonction $2\nu\chi d/2\nu_\infty\chi_\infty = f(\lambda)$ pour cinq couches minces de fer.

Fig. 2. — Fonction $2\nu\chi d/2\nu_\infty\chi_\infty = f(\lambda)$ pour cinq couches minces de cobalt.

Pour cette région (2) l'absorption par la couche mince est donc simplement proportionnelle à celle du métal massif.

Nous avons en outre pu constater, pour une autre préparation réalisée dans des conditions différentes, que la longueur d'onde λ_1, en conservant très sensiblement la même valeur, semblait être caractéristique du métal de transition correspondant.

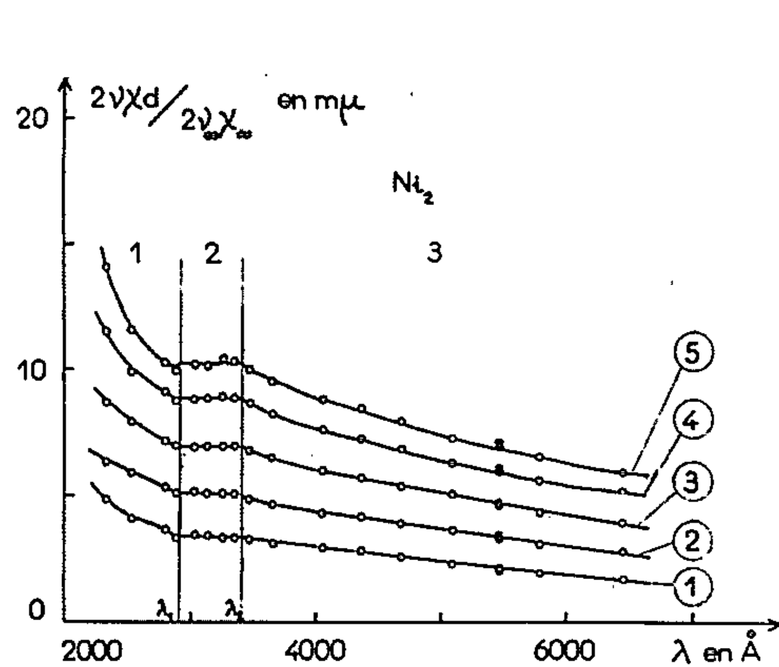


Fig. 3.

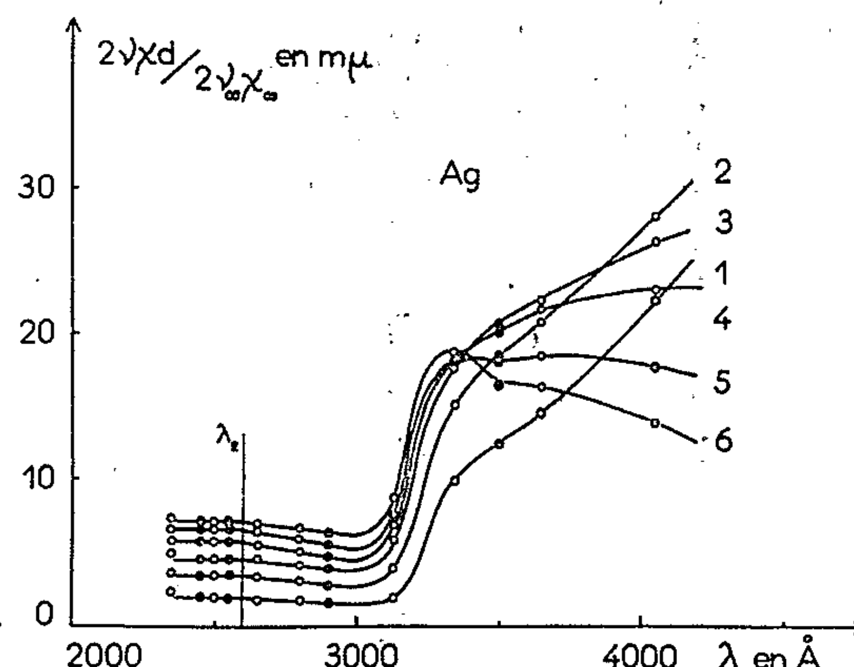


Fig. 4.

Fig. 3. — Fonction $2\nu\chi\, d/2\nu_\infty\chi_\infty = f(\lambda)$ pour cinq couches minces de nickel

Fig. 4. — Fonction $2\nu\chi\, d/2\nu_\infty\chi_\infty = f(\lambda)$ pour six couches minces d'argent ([5]).
La limite λ_2 est située à 2 600 Å environ.

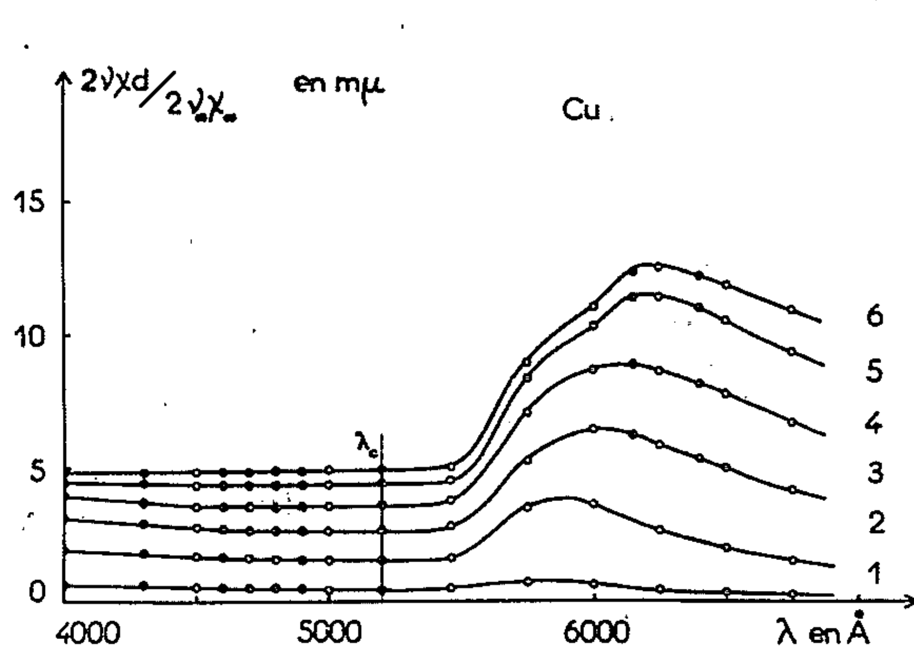


Fig. 5.

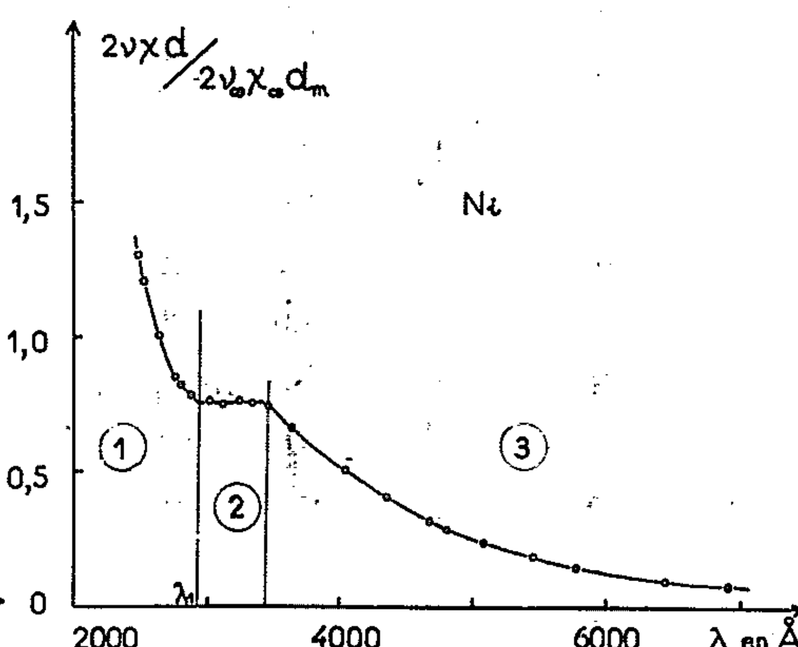


Fig. 6.

Fig. 5. — Fonction $2\nu\chi\, d/2\nu_\infty\chi_\infty = f(\lambda)$ pour six couches minces de cuivre ([5]), λ_c étant la longueur d'onde caractéristique de la transition $4s - 4p$ du cuivre.

Fig. 6. — Fonction $2\nu\chi\, d/2\nu_\infty\chi_\infty\, d_m = f(\lambda)$ calculée pour une couche hypothétique, formée de petites sphères de nickel, à partir de la théorie de David ([1]).

B. *Argent et cuivre.* — En effectuant la même étude pour des couches minces d'argent et de cuivre ([5]), nous avons constaté (*fig.* 4 et 5) que :

1° le palier horizontal occupe une région spectrale où se manifeste, pour ces deux métaux pris à l'état massif, une absorption due à une transition électronique identifiée, soit $5s - 5p$ pour l'argent, $4s - 4p$ pour le cuivre;

2° la limite fixe de ce palier a approximativement la même valeur que la longueur d'onde caractéristique de chacune de ces transitions : 2 550 Å pour l'argent et 5 200 Å pour le cuivre.

Sur la base de cette analogie on peut donner alors comme valeur possible de la longueur d'onde caractéristique d'une certaine transition électronique, la moyenne des valeurs de λ_1 trouvées expérimentalement, soit : 4 690 Å pour le fer, 3 280 Å pour le cobalt et 2 900 Å pour le nickel.

2. Tentative d'explication des précédents résultats. — Nous appelons A_T l'absorption due aux transitions électroniques, A_S l'absorption de « structure » née de l'état de division extrême de la couche mince (nulle, par conséquent, pour l'état massif), A_C l'absorption de « conductivité » pour la couche mince, inférieure ou au plus égale à A'_C, absorption correspondante pour le métal massif.

Ces diverses absorptions se rapportant au volume, de couche mince ou de métal massif, déposé par unité d'aire du support et représenté respectivement par d ou d_m.

Par hypothèse, nous mettons l'absorption due au « volume » d de couche mince, sous la forme

$$\frac{2\nu\varkappa d}{\lambda} = A_T + A_S + A_C$$

en représentant par

$$\frac{2\nu_\infty\varkappa_\infty d_m}{\lambda} = A_T + A'_C$$

celle qui est due au « volume » d_m de métal massif.

Par définition de d_m, ces deux absorptions sont donc rapportées *à la même masse de métal*, prise cependant sous deux formes très différentes.

Donnons à partir de là une explication qualitative de l'allure des courbes expérimentales :

— Pour la région (2) nous avons vu que $2\nu\varkappa d/2\nu_\infty\varkappa_\infty = \text{Cte}$ et que ce fait est indépendant de l'épaisseur, donc de la structure des couches; ce résultat est immédiat si l'on suppose que dans cette région, seule subsiste l'absorption A_T. Nous voyons en outre que la constante doit être, pour chacune des couches, identifiée à d_m, ce qui fournit ainsi une détermination purement « optique » de cette grandeur [(6), (7)].

— Pour la région (1) située en deçà de λ_1, nous pouvons avoir : $2\nu\varkappa d > 2\nu_\infty\varkappa_\infty d_m$, ce qui s'explique simplement en admettant qu'il s'y manifeste avant tout une absorption de structure.

— Enfin, pour la région (3) s'étendant au-delà de λ_2, et située par conséquent hors du domaine de l'absorption de structure, l'inégalité $2\nu\varkappa d < 2\nu_\infty\varkappa_\infty d_m$ peut être considérée comme étant due au fait que dans la couche mince, l'absorption de « conductivité » est toujours inférieure à celle du métal massif.

Indiquons en outre que, dans le cas d'une couche hypothétique formée uniquement de petites sphères de nickel, un calcul basé sur la théorie

de E. David (1), donne des résultats dont l'accord *qualitatif* (8) avec l'expérience est très bon (*fig.* 6). Ce calcul nous donne en particulier comme longueur d'onde inférieure du palier horizontal, $\lambda_1 = 2\,940$ Å, ce qui est presque exactement la valeur expérimentale.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) E. David, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.

(2) G. Rasigni et P. Rouard, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 8.

(3) M. Belzons, *Thèse de doctorat de 3e cycle*, Faculté des Sciences de Marseille, 3 novembre 1964.

(4) M. Belzons, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(5) R. Payan et G. Rasigni, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 92.

(6) H. Wolter, *Z. Physik*, 105, 1937, p. 269-308.

(7) W. Flechsig, *Z. Physik*, 162, 1961, p. 570-605.

(8) Ce calcul nous donne cependant pour la région (2), $2\nu\varkappa d/2\nu_\infty\varkappa_\infty d_m \simeq 0{,}75$ au lieu de 1 selon nos hypothèses.

(*Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Biréfringence et dichroïsme des cristaux hydratés de fluosilicates de nickel, de fer et de zinc.* Note (*) de Mme NICOLE KRAUZMAN, présentée par M. René Lucas.

L'étude du dichroïsme et de son influence sur la biréfringence entre 2 000 et 30 000 Å permet de préciser l'orientation des molécules d'eau dans ces cristaux.

Ces trois fluosilicates de type $[Me(H_2O)_6] SiF_6$ appartiennent au groupe de symétrie C_{3i}^2 et sont isomorphes. Ce sont des uniaxes positifs. Leurs indices principaux sont connus dans la littérature pour quelques longueurs d'onde particulières dans le visible [1].

Nous avons étudié la dispersion de cette biréfringence dans le domaine spectral compris entre 2 200 et 23 000 Å que permet d'explorer le spectrophotomètre 350 de Perkin-Elmer. La méthode a consisté à enregistrer les spectres cannelés de biréfringence d'une lame plane et parallèle taillée parallèlement à l'axe optique. Les polariseurs utilisés sont des prismes de Foucault en spath, à champ normal. Le spectrophotomètre étant un appareil à double faisceau permet de compenser facilement l'absorption propre des polariseurs aux deux extrémités du spectre et d'obtenir une réponse linéaire de l'appareil pour toutes les longueurs d'onde. Il se prête ainsi à une étude quantitative directe de l'absorption. Nous avons étudié dans le même domaine, et sur les mêmes échantillons les coefficients d'absorption moléculaire principales du cristal, calculé les coefficients d'absorption moléculaires principaux, soient K_0 et K_e définis par la relation $I = I_0 \exp[-K(\rho/M)e]$, où I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité après traversée d'une épaisseur e exprimée en centimètres, ρ la masse volumique et M la masse moléculaire du cristal. On en déduit le dichroïsme, c'est-à-dire la différence $|K_0 - K_e|$.

L'expérience montre d'une manière générale que les deux spectres principaux d'absorption diffèrent assez peu. Le dichroïsme est faible et la biréfringence l'est également. Nous avons représenté sur les figures 1, 2, 3, les valeurs de $|K_e - K_0|$ et celles de $n_e - n_0$ en fonction de la longueur d'onde pour chacun des trois corps étudiés. On constate qu'à chaque maximum de dichroïsme correspond une dispersion anormale de la biréfringence, dont l'amplitude et le sens de variation s'accordent avec la théorie.

La comparaison des spectres d'absorption de ces trois composés montre qu'ils sont très analogues dans le proche infrarouge, en particulier au voisinage de 14 000, 19 000 et 25 000 Å. Ces bandes d'absorption, fortement dichroïques, sont attribuées à l'eau de constitution de l'ion complexe $Me(H_2O)_6^{++}$.

Nous avons recherché les fréquences fondamentales de vibration de l'eau en absorption, avec un spectromètre Perkin-Elmer n° 221.

Les trois fréquences fondamentales ν_1, ν_2, ν_3 de l'eau libre donnent chacune par couplage dans le cristal, deux composantes de type A_u et E_u

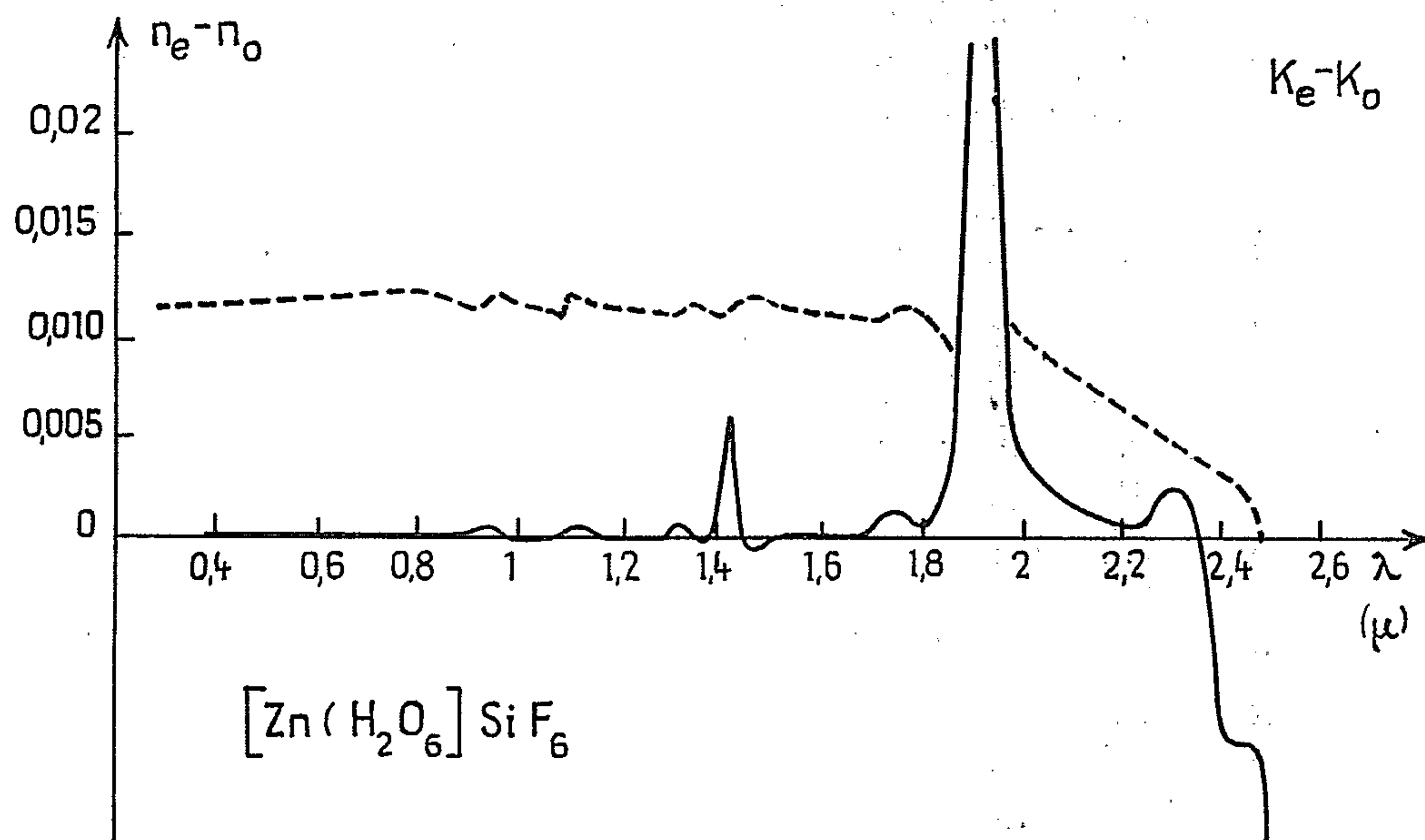


Fig. 1.

qu'on sépare en polarisant le champ électrique à l'entrée du spectromètre, successivement suivant les deux directions principales du cristal.

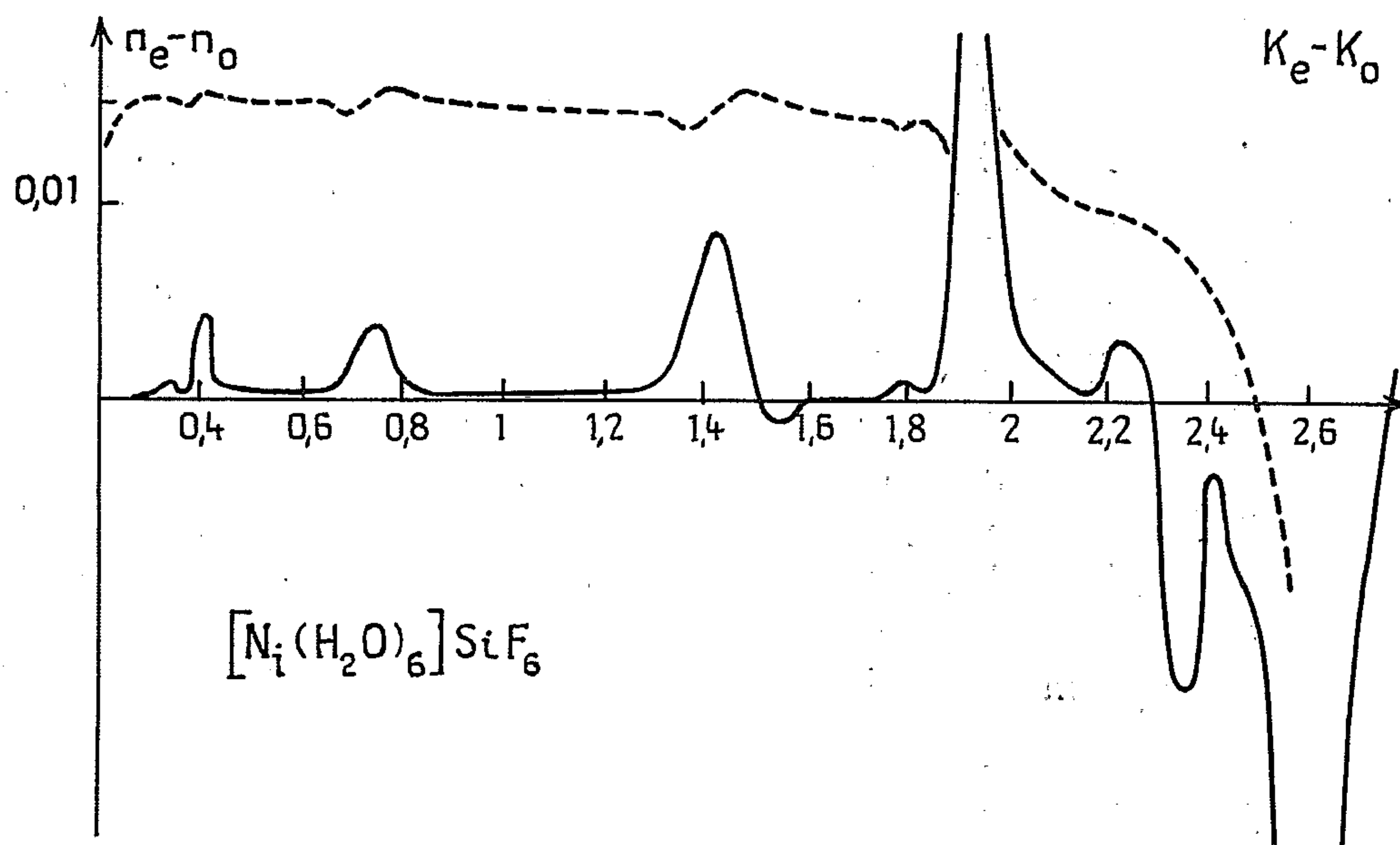


Fig. 2.

Pour $[Ni(H_2O)_6]SiF_6$, on trouve les six fréquences suivantes : 3 555 cm^{-1} (A_u); 3 450 cm^{-1} (A_u); 1635 cm^{-1} (A_u); 3 555 cm^{-1} (E_u); 3 475 cm^{-1} (E_u); 1635 cm^{-1} (E_u). On constate que les vibrations ν_3 et ν_2 ne donnent pas de dédoublement appréciable, ce qui correspond à un couplage très faible. Pour la vibration symétrique ν_1, la séparation est

d'environ 25 cm^{-1}, c'est un couplage faible. Les deux autres fluosilicates donnent des résultats très voisins.

Le rapport des intensités transmises suivant les deux directions principales du cristal pour chacune des vibrations fondamentales montre que chaque molécule d'eau a sa bissectrice intérieure dirigée suivant la liaison Me—O et sa bissectrice extérieure parallèle à l'une des quatre liaisons normales à la précédente. L'ion $[Me(H_2O)_6]^{++}$ a donc la symétrie T_h,

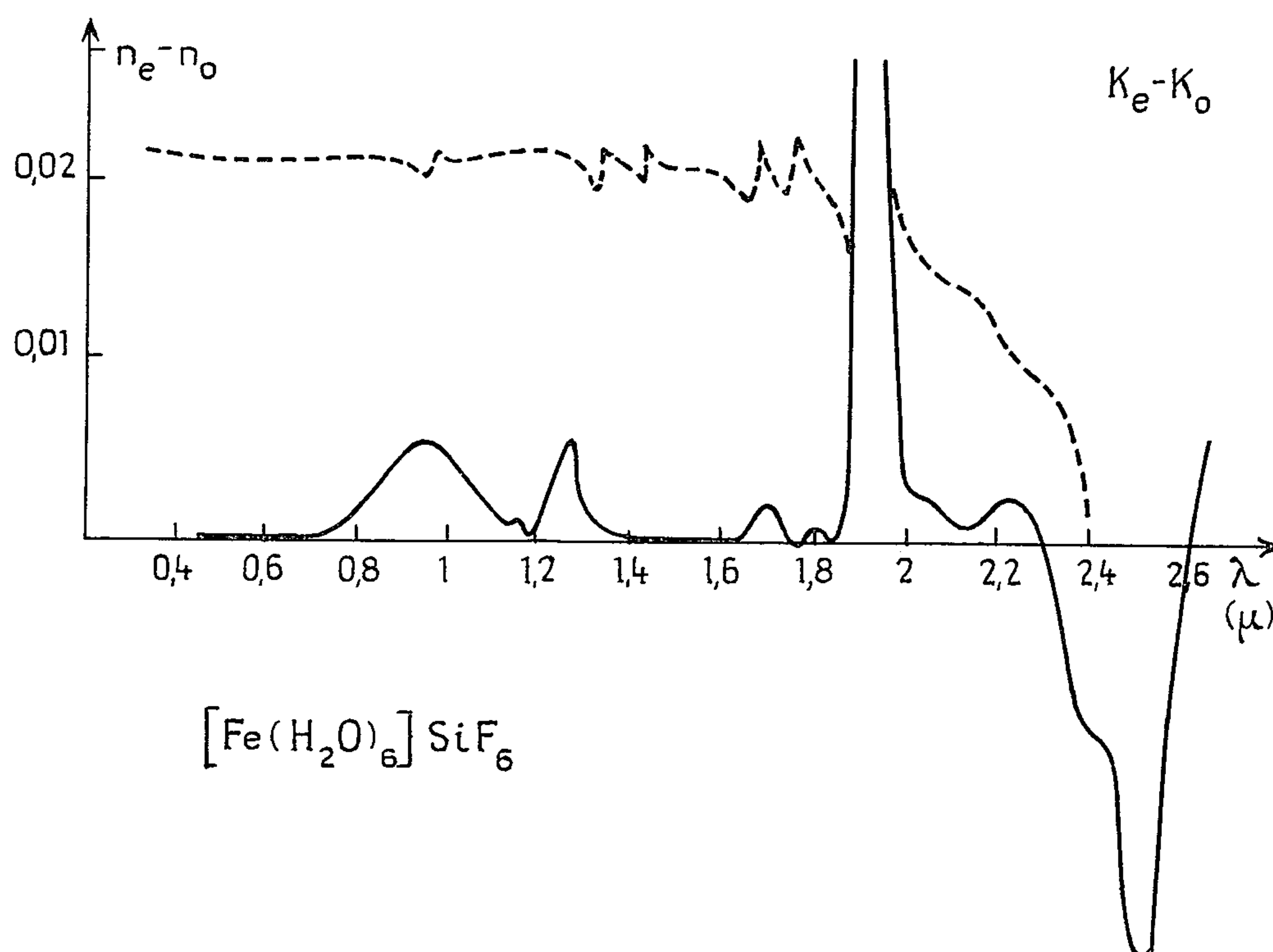


Fig. 3.

ce que confirme l'étude de diffraction par les neutrons réalisée pour le fluosilicate de Fer hexahydraté ([2]). Ce résultat appliqué au spectre de diffusion Raman de $[Zn(H_2O)_6]SiF_6$ ([3]), s'accorde bien avec l'expérience. La connaissance des fréquences fondamentales de l'eau, en absorption et en diffusion, permet d'interpréter les nombreuses bandes de combinaison des spectres d'absorption dans le proche infrarouge.

Dans l'ultraviolet et le visible, on retrouve les bandes d'absorption connues, dues aux transitions électroniques du nickel et du fer dans les fluosilicates correspondants [([4]), ([5])].

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) Topsöe et Christiansen, *Ann. Chem. Phys.*, 1, 1874, p. 5.
([2]) I. Nakagawa et T. Shimanouchi, *Spectr. Chim. Acta*, 20, 1964, p. 429.
([3]) A. Weil-Marchand, *Thèse*, Paris, 1956.
([4]) M. H. L. Pryce, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 477-496.
([5]) G. Agnetta, T. Garofano et M. Palma, *Phil. Mag.*, 1, 1962, p. 495-498.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Les expressions analytiques des facteurs de forme du deuton dans les désintégrations provoquées en fonction des paramètres du deuton.* Note (*) de MM. **J.-Louis Ballot** et **François Becker**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Généralités et définitions diverses. — Dans une précédente Note, les facteurs de forme du deuton dans les désintégrations provoquées ont été définis et leurs expressions intégrales ont été données en fonction des fonctions d'onde du deuton. Dans cette Note, ces fonctions d'onde vont être précisées, et la méthode du calcul intégral va être présentée.

Les fonctions d'onde du deuton. — Une étude récente ([1]) sur la photodésintégration du deuton a permis de préciser la forme des fonctions d'onde, en fonction d'un certain nombre de paramètres que nous appellerons paramètres du deuton. Ces fonctions d'onde s'écrivent :

$$u(r) = \mathrm{N}\left(\sum_i c_{\beta_i} e^{-\beta_i r}\right) \tag{1}$$

$$w(r) = \rho\mathrm{N}\sum_i c_{\beta_i}(\beta_i r)\, h_2(i\beta_i r), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{N}^2 = \frac{2\alpha}{1-\alpha\rho_t}, \tag{2}$$

ρ représente la racine carrée du pourcentage d'état D. ρ_t; $\beta_1 = \alpha$; $\beta_2 = \beta$; $\beta_3 = \gamma$; $\beta_4 = \delta$ sont les paramètres du deuton.

Les coefficients c_{β_i} sont donnés par

$$\left\{\begin{aligned} & c_{\beta_1} = 1 = c_\alpha, \\ & c_{\beta_2} = c_\beta = -\frac{(\alpha^2-\delta^2)(\alpha^2-\gamma^2)}{(\beta^2-\delta^2)(\beta^2-\gamma^2)}, \\ & c_{\beta_3} = c_\gamma = -\frac{(\alpha^2-\beta^2)(\alpha^2-\delta^2)}{(\gamma^2-\beta^2)(\gamma^2-\delta^2)}, \\ & c_{\beta_4} = c_\delta = -\frac{(\alpha^2-\beta^2)(\alpha^2-\gamma^2)}{(\delta^2-\beta^2)(\delta^2-\gamma^2)} \end{aligned}\right. \tag{3}$$

et

$$\rho h_2(i\rho) = e^{-\rho}\left(1 + \frac{3}{\rho} + \frac{3}{\rho^2}\right). \tag{4}$$

Les notations non précisée sont celles de notre première Note ([2]). La transformée de Fourier de ces fonctions d'onde se calcule facilement et conduit à

$$\mathrm{S}(p) = \mathrm{N}\left[\sum_{\beta_i} \frac{c_{\beta_i}}{\beta_i^2 + p^2}\right], \tag{5}$$

$$\mathrm{D}(p) = \frac{\rho\mathrm{N}}{\alpha^2}\left[\sum_{\beta_i} \frac{\beta_i^2 c_{\beta_i}}{\beta_i^2 + p^2}\right], \tag{6}$$

compte tenu des propriétés des coefficients c_{β_i} on peut montrer la relation suivante :

$$\mathrm{D}(p) = -\frac{p^2}{\alpha^2}\rho\mathrm{S}(p). \tag{7}$$

2. Expression analytique des facteurs de forme. — *Méthode de calcul des intégrales.* — La méthode consiste à exprimer toutes les grandeurs entrant dans les formules (11) de notre première Note dans la base canonique définie par

$$\vec{\xi}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1 \pm i \vec{e}_2), \qquad \vec{\xi}_0 = \vec{e}_3.$$

Dans cette base, on peut exprimer tous les tenseurs en fonction des harmoniques sphériques et des symboles $3j$ [3]. Les intégrales sont alors calculées en utilisant les propriétés des harmoniques sphériques [4].

Le dernier pas consiste à réexprimer les harmoniques sphériques des vecteurs k_N et $k_{N'}$ en fonction de celles des vecteurs k et K_f. On peut à cet effet utiliser deux méthodes :

— une méthode décrite par Moshinsky [5];

— une méthode utilisant les propriétés d'addition des harmoniques sphériques.

Résultats. — Les calculs précédents conduisent au résultat suivant :

$$F_1 = 8\pi^2 N^2 \left\{ \frac{2 \sum\limits_{\beta_i} \left(1 + \frac{\rho^2}{\alpha^4} \beta_i^4\right) c_{\beta_i}^2}{(A + \beta_i^2)^2 - B^2 l} + \frac{\sum\limits_{\beta'_i \beta_i} \left(1 + \frac{\rho^2}{\alpha^4} \beta_i^2 \beta_i'^2\right)}{B(\beta_i^2 - \beta_i'^2)} c_{\beta_i} c_{\beta'_i} \right.$$
$$\left. \times \operatorname{Log} \frac{(A + \beta_i'^2 + B)(A + \beta_i^2 - B)}{(A + \beta_i^2 + B)(A + \beta_i'^2 - B)} \right\},$$

$$F_2 = \frac{8\pi^2 N^2}{B} \sum_{\beta_i \beta'_i} \left[1 + \frac{\rho^2}{\alpha^4} \left\{ \frac{3}{2} (A^2 - B^2) - \frac{\beta_i^2 \beta_i'^2}{2} \right\} \right] \frac{c_{\beta_i} c_{\beta'_i}}{2A + \beta_i^2 + \beta_i'^2}$$
$$\times \operatorname{Log} \frac{(A + B + \beta_i^2)(A + B + \beta_i'^2)}{(A - B + \beta_i^2)(A - B + \beta_i'^2)},$$

$$\vec{\vec{T}} = \vec{\vec{1}} \left\{ \frac{1}{3} F_{2S} + T_{1SD} + T_{1DD} \right\} + 3 \delta_{\nu 0} \delta_{\nu'_0} \{ T_{0SD} + T_{0DD} \},$$

avec

$$F_{2S} = \frac{8\pi^2 N^2}{B} \sum_{\beta_i \beta'_i} c_{\beta_i} c_{\beta'_i} \frac{1}{2A + \beta_i^2 + \beta_i'^2} \operatorname{Log} \frac{(A + B + \beta_i^2)(A + B + \beta_i'^2)}{(A - B + \beta_i'^2)(A - B + \beta_i^2)},$$

$$T_{1SD} = -\frac{8\pi^2}{3} \frac{N^2}{B} \frac{\rho}{\alpha^2 \sqrt{2}} \sum_{\beta_i \beta'_i} \frac{c_{\beta_i} c_{\beta'_i}}{2A + \beta_i^2 + \beta_i'^2}$$
$$\times \left\{ \frac{11}{8} K_f^2 + k^2 + \frac{6 k^4}{K_f^2} - 6 \frac{\beta_i^2 \beta_i'^2}{K_f^2} \right\} \operatorname{Log} \frac{(A + B + \beta_i^2)(A + B + \beta_i'^2)}{(A - B + \beta_i^2)(A - B + \beta_i'^2)},$$

$$T_{1DD} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{N^2}{B} \frac{\rho^2}{2\alpha^4} \sum_{\beta_i \beta'_i} \frac{c_{\beta_i} c_{\beta'_i}}{2A + \beta_i^2 + \beta_i'^2}$$
$$\times \left\{ \frac{21}{64} K_f^4 + \frac{15}{4} k^4 - \frac{17}{6} B^2 + \frac{3 k^6}{K_f^2} - \beta_i^2 \beta_i'^2 \left(\frac{3 k^2}{K f^2} + \frac{5}{4} \right) \right\}$$
$$\times \operatorname{Log} \frac{(A + B + \beta_i^2)(A + B + \beta_i'^2)}{(A - B + \beta_i^2)(A - B + \beta_i'^2)},$$

$$T_{0SD} = -T_{1SD},$$

$$T_{\mathrm{ODD}} = -\frac{8\pi^2}{3}\frac{N^2}{B}\frac{\rho^2}{2\alpha^4}\sum_{\beta_i\beta'_i}\frac{c_{\beta_i}c_{\beta'_i}}{2A+\beta_i^2+\beta_i'^2}$$
$$\times\left\{\frac{7}{64}K_f^4+\frac{k^4}{4}-\frac{19}{16}B^2+\frac{3k^6}{K_f^2}-\beta_i^2\beta_i'^2\left(\frac{3k^2}{K_f^2}-\frac{1}{4}\right)\right\}$$
$$\times\operatorname{Log}\frac{(A+B+\beta_i^2)(A+B+\beta_i'^2)}{(A-B+\beta_i^2)(A-B+\beta_i'^2)},$$

avec

$$A=\frac{K_f^2}{4}+k^2 \qquad \text{et} \qquad B=K_f k.$$

Les précisions sur le calcul et les diverses conclusions qu'on peut en tirer seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) M. Le Bellac, M. Renard et J. Tran Than Van, *Nuov. Cim.*, 33, 1964, p. 594 et 34, 1964, p. 450; M. Le Bellac, M. Gourdin, M. Renard et J. Tran Than Van, *Nuov. Cim.* (à paraître).

(2) J. L. Ballot et F. Becker, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4488.

(3) A. Messiah, *Mécanique Quantique*, 2, App. C, Dunod, Paris.

(4) M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley and Sons.

(5) M. Moshinsky, *Nucl. Phys.*, 13, 1959, p. 104.

(Institut du Radium, Laboratoire de Physique théorique, B. P. n° 1, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Transition octupolaire électrique de* 71,2 keV *dans la désintégration de l'hafnium* 171 *en lutécium* 171. Note (*) de M. **Daniel Barneoud**, Mlle **Jacqueline Treherne** et M. **Jacques Valentin**, présentée par M. Louis Néel.

Mise en évidence et interprétation théorique d'une transition de type E_3 de 71,2 keV dans la désintégration $^{171}Hf \rightarrow {}^{171}Lu$.

L'étude de la désintégration de ^{171}Hf par électrons de conversion a été entreprise au Lawrence Radiation Laboratory au moyen de spectrographes β à 180° à champ homogène constant (1). Les raies L_{II} et L_{III} d'une transition de 71,2 keV ont été observées, mais, étant donné que le rapport L_{II}/L_{III} est sensiblement égal à l'unité pour une transition E_2 et pour une transition E_3 de 71,2 keV, l'ordre multipolaire n'a pu être déterminé avec certitude.

Cette étude a été reprise en utilisant le spectrographe β à double focalisation et à bobine sans fer du laboratoire de Grenoble (2). Les sources ont été séparées isotopiquement au séparateur de masse du laboratoire d'Orsay (3) après réaction (p, 5 n) sur du lutécium naturel par des protons de 64 MeV dans le synchrocyclotron du Laboratoire de Physique nucléaire d'Orsay.

La valeur expérimentale du rapport L_{II}/L_{III} ne permettant pas de déterminer d'une manière certaine l'ordre multipolaire de la transition de 71,2 keV, on peut envisager d'évaluer la valeur du rapport K/L. D'après le tableau I donnant les valeurs de Rose (4) et de Sliv (5), la raie K doit être 33 fois plus intense pour une transition quadrupolaire, que pour une transition octupolaire. Mais, la raie K se trouvant dans le groupe Auger L-M-X, très intense, une mesure directe ne permet pas d'affirmer, sans ambiguïté, qu'il s'agit d'une transition de type E_2 ou de type E_3.

Toutefois, si la transition est de type E_3, la raie K doit avoir une intensité négligeable, sans influence sur le spectre du groupe Auger.

Par contre, si la transition est de type E_2, la raie K modifierait d'une manière appréciable ce spectre. On est alors amené à déterminer quelle serait l'intensité de la raie K de 71,2 keV dans le cas où elle serait une transition de type E_2.

Pour construire géométriquement cette raie, nous avons mesuré la raie K de 75,9 keV du descendant ($^{171}Lu \rightarrow {}^{171}Yb$). Elle est assez voisine en énergie pour qu'on soit en droit de construire une raie K de 71,2 keV supposée de type E_2, en lui donnant la forme de la raie K de 75,9 keV. La figure 1 montre le résultat obtenu. 1-*a* représente le spectre global : mélange des groupes Auger L-M-X de ^{171}Lu et ^{171}Yb et raie K de la transition de 71,2 keV. Après 33 périodes (6) du parent ($T_{1/2} = 10,7$ h), soit après 2 périodes (7) du descendant, on a trouvé le spectre du groupe

Auger L-M-X de ^{171}Yb, qui, ramené au temps de la mesure du spectre 1-*a* est reproduit en 1-*b*. La figure 1-*c* donne, par soustraction, le spectre du groupe Auger L-M-X de ^{171}Lu, comprenant la raie K de la transition de 71,2 keV. Celle-ci, présupposée E_2, est tracée en 1-*d*, d'après la méthode

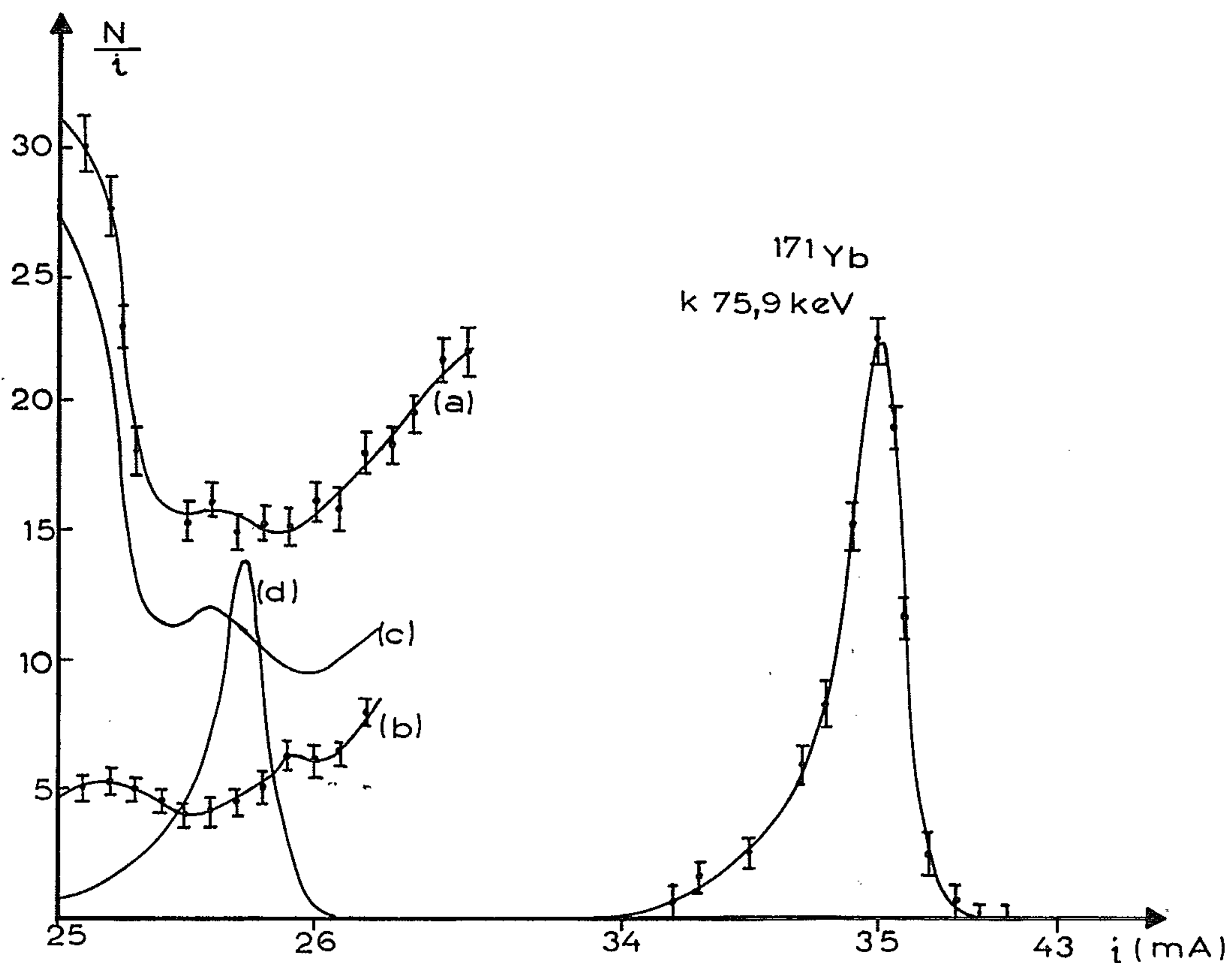


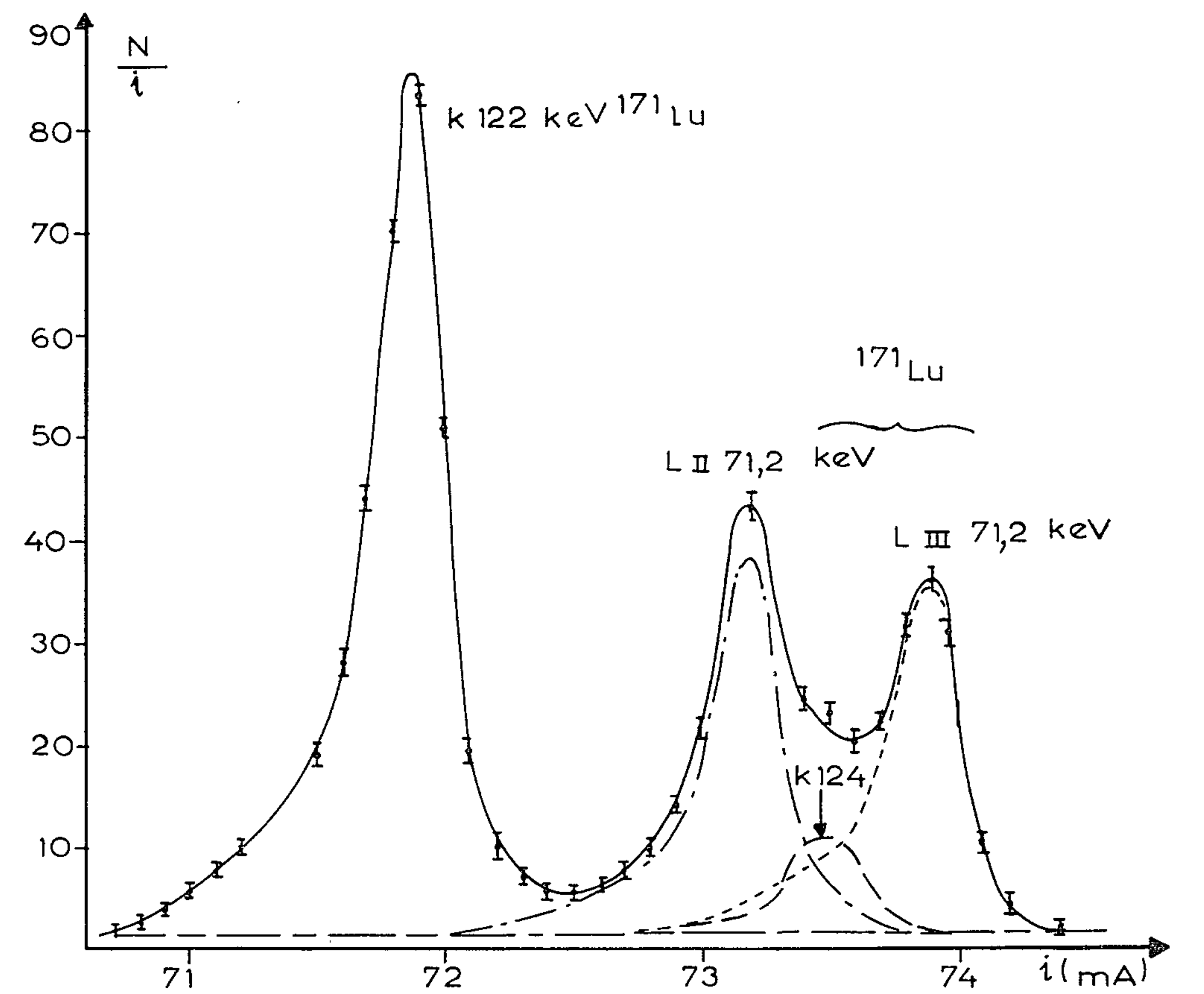
Fig. 1.

que nous avons décrite. La raie K d'une transition E_2 étant plus intense que le spectre global, on est amené à conclure que la transition de 71,2 keV ne peut être qu'une transition de type E_3. Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau I et la figure 2 reproduit le spectre obtenu pour les raies L. On voit d'ailleurs que la valeur expérimentale du rapport L_{II}/L_{III} est en bon accord avec la valeur théorique pour une transition E_3.

TABLEAU I.

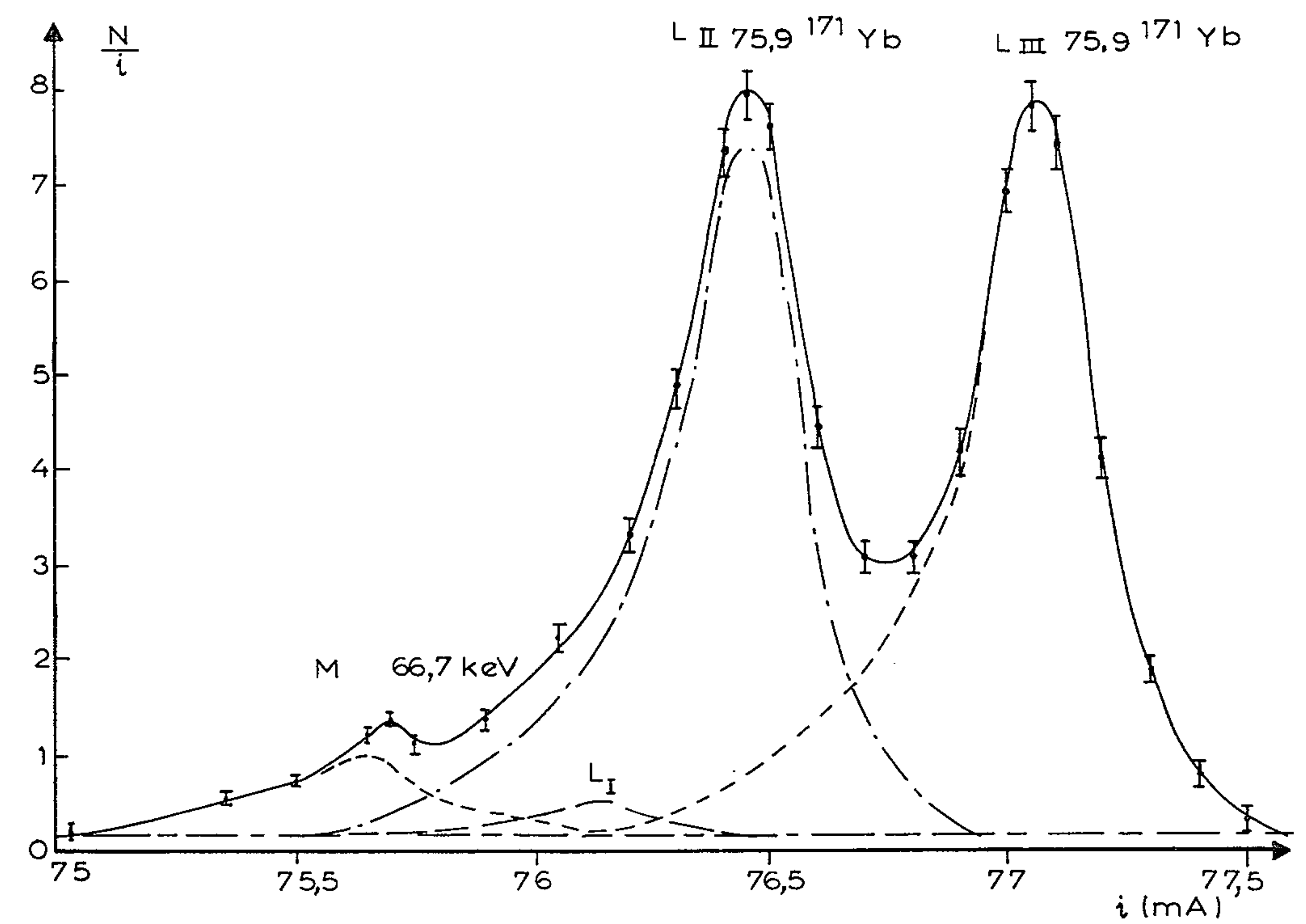
		Rose.	Sliv.	Valeur expérimentale.
$\frac{K}{L}$	E_2	0,168	0,167	–
	E_3	0,005	0,005	Inobservable
$\frac{L_{II}}{L_{III}}$	E_2	1,00	1,00	–
	E_3	1,08	1,07	1,053

On notera sur la figure 2, la présence d'une raie complexe entre L_{II} et L_{III} : cette raie complexe a été résolue en deux raies au spectrographe à 180° et identifiées comme raies K de transitions de 124,4 et 124,6 keV.



N/i
90
80
70
60
50
40
30
20
10
k 122 keV 171 Lu
171 Lu
L II 71,2 keV
L III 71,2 keV
k 124
71
72
73
74
i (mA)

Fig. 2.



N/i
8
7
6
5
4
3
2
1
0
L II 75,9 171 Yb
L III 75,9 171 Yb
M 66,7 keV
L I
75
75,5
76
76,5
77
77,5
i (mA)

Fig. 3.

Par ailleurs, étant donné que la transition de 75,9 keV accompagnant la désintégration de $^{171}Lu \rightarrow {}^{171}Yb$ est présentée par Harmatz et coll. (7) comme étant de type E_2 ou E_3, nous avons, incidemment, montré qu'il s'agissait d'une transition quadrupolaire électrique pure. Ce résultat est en accord avec la conclusion de Kaye (8). Le tableau II compare les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques et la figure 3 présente les raies L_{II} et L_{III} de cette transition :

TABLEAU II.

		Rose.	Sliv.	Valeur expérimentale.
L/K	E_2	0,252	0,254	0,258
	E_3	0,011	0,011	-
L_{II}/L_{III}	E_2	0,964	0,946	0,936
	E_3	1,045	1,036	-

CONCLUSION. — L'état fondamental du noyau de ^{171}Lu ayant le spin 7/2 + [404], la transition E_3 s'expliquerait comme dépeuplant un niveau de 71,2 keV ayant le spin 1/2 — [541] trouvé dans le noyau impair voisin (9) ^{173}Lu. Cette interprétation est également confirmée par les expériences de Bjørnholm et coll. (10).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, résultats non publiés.
(2) A. MOUSSA et J. B. BELLICARD, *J. Phys. Rad.*, 15, 1955, p. 85.
(3) R. BERNAS, J. L. SARROUY et J. CAMPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191.
(4) M. E. ROSE, *Internal conversion coefficients*, North-Holland Pub. Comp. Amsterdam, 1958.
(5) L. A. SLIV et I. BAND, *Tables of internal conversion coefficients of γ-rays*, Moscou, 1958.
(6) J. VALENTIN, J. L. SARROUY et I. CHAVET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 887.
(7) B. HARMATZ, T. H. HANDLEY et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1082.
(8) G. KAYE et R. L. GRAHAM, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 9, 1964, p. 498.
(9) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, *Nucl. Phys.*, 31, 1962, p. 353.
(10) S. BJØRNHOLM, J. BORGGREEN, H. J. FRAHM et N. J. SIGURD-HANSEN, Communication privée (à paraître).

(*Faculté des Sciences et Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269, *Isère* et *Laboratoire Joliot-Curie, Orsay*, B. P. n° 1, *Seine-et-Oise*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermoluminescence des solides moléculaires irradiés par les rayons γ à 77°K. Mise en évidence d'émissions* T → S *et* S → S. Note (*) de MM. **Jacques Bullot** et **Fernand Kieffer**, présentée par M. Georges Champetier.

Après irradiation γ à 77°K, un échantillon de biphényle cristallin contenant des traces de naphtalène émet, lors du réchauffement, une luminescence correspondant à la phosphorescence du naphtalène et à la fluorescence du biphényle.

La purification poussée du biphényle fait disparaître la luminescence due au naphtalène. La fluorescence du biphényle subsiste seule mais est diminuée en intensité.

Récemment, nous avons identifié le spectre de la thermoluminescence émise, après irradiation γ à 77°K, par des solutions diluées de biphényle dans l'éthanol ou dans le cyclohexane, au spectre de phosphorescence du biphényle [1].

Dans un travail antérieur [2], nous avions signalé que le biphényle, irradié à l'état cristallin, émettait une thermoluminescence assez intense, avec des maximums situés à 86, 114, 144, 181 et 207°K et que la composition spectrale de la lumière émise, déterminée grossièrement à l'aide de filtres colorés, changeait considérablement entre 114 et 144°K.

Nous avons repris cette étude, avec la technique d'analyse spectrale décrite récemment [1], sur le même lot de biphényle contenant des traces de naphtalène et sur du biphényle purifié par fusion de zone. L'analyse est limitée, pour l'instant, au domaine spectral 3 900-7 000 Å. La dose d'irradiation, administrée en 1 h par une source de ^{60}Co, était de 1,3 Mrad.

1. Biphényle cristallin contenant des traces de naphtalène. — Il s'agit d'un échantillon commercial recristallisé, chromatographiquement pur.

Nous avons mis en évidence la présence de traces de naphtalène par la phosphorescence de l'échantillon excité à 77°K par la raie 2 537 Å, que nous avons identifiée à la phosphorescence du naphtalène décrite par Lewis et Kasha [3].

Après irradiation γ à 77°K, cet échantillon émet, lors du réchauffement, une luminescence dont le spectre évolue en fonction de la température. La figure montre les spectres obtenus à 80 et à 144°K, caractéristiques des émissions à basse température et à haute température.

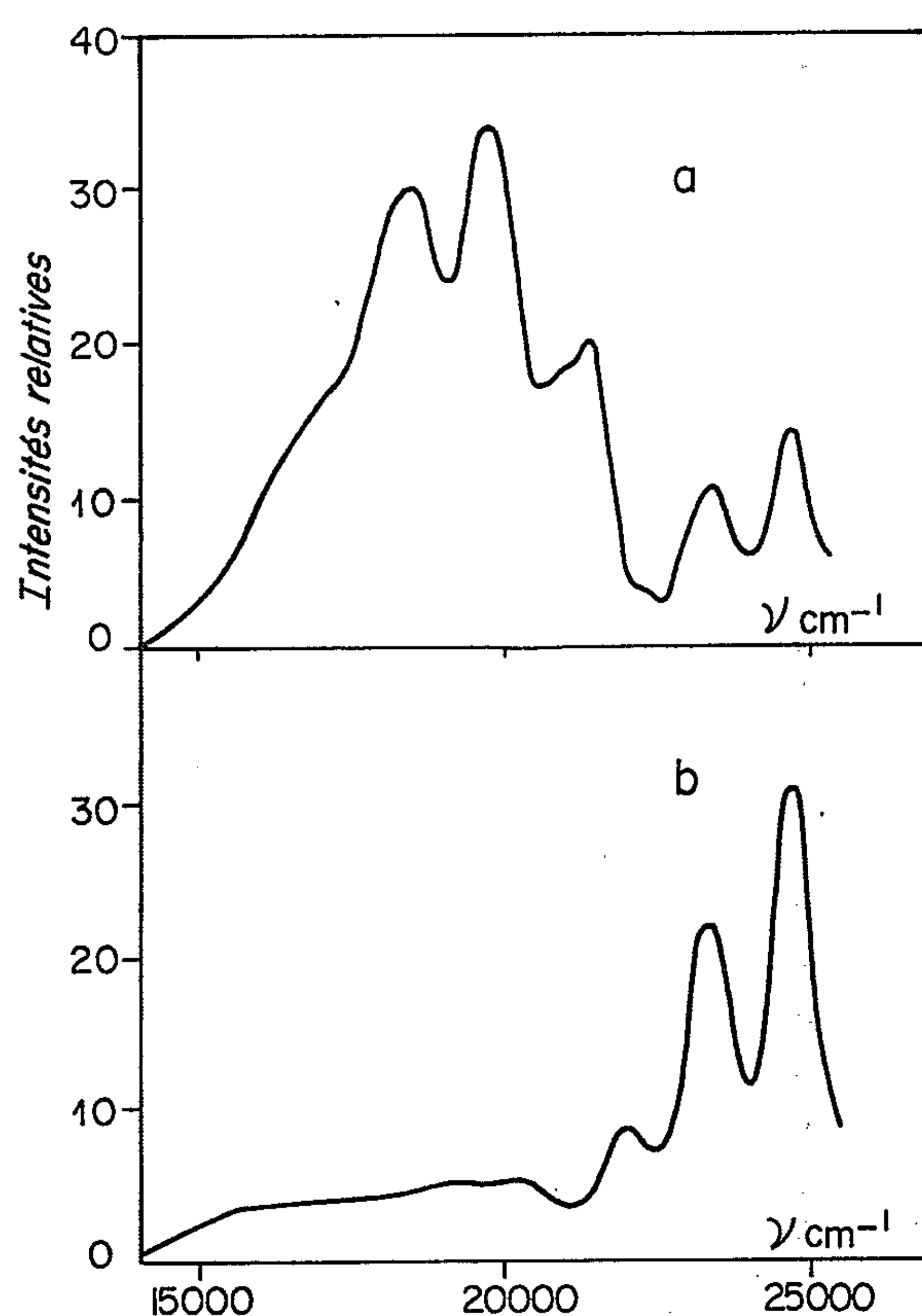
A 80°K, on observe deux systèmes de bandes :

— le spectre A dont les maximums sont compris entre 17150 et 21 300 cm^{-1}; l'intensité de ces bandes décroît rapidement lorsque la température augmente;

— le spectre B dont les maximums sont compris entre 22 300 et 24 650 cm^{-1}; leur intensité augmente avec la température.

A 144°K le spectre A a disparu complètement et l'on enregistre jusqu'à la fin de l'émission le spectre B seulement.

Identification du spectre A. — Le tableau I permet de comparer les fréquences des maximums du spectre A et celles publiées par Lewis et Kasha ([3]) pour la phosphorescence du naphtalène. L'accord est excellent



a, Spectres A et B; 80°K; *b*, Spectre B; 144°K.

entre ces deux séries de mesures et nous pouvons en conclure que le spectre A est dû à la phosphorescence des molécules de naphtalène présentes dans le cristal de biphényle.

TABLEAU I.

Spectre A.		Phosphorescence du naphtalène dans EPA ([3]).	
ν (cm⁻¹).	Intensités relatives.	ν (cm⁻¹).	Intensités relatives.
21 300..........	6	21 300..........	9
20 880 (*)......	4,5	20 800..........	4
19 750..........	10	19 830..........	10
		19 420 (*)......	7
18 520..........	9	18 450..........	9,5
17 150 (*)......	5	17 050..........	3,3
		15 700..........	0,4

(*) Inflexions.

Identification du spectre B. — Le tableau II permet de comparer les fréquences des maximums du spectre B avec celles que nous obtenons pour la fluorescence du biphényle cristallin excité à 77°K par la raie 3 650 Å, ces dernières concordant avec les valeurs qu'on peut déduire du spectre publié par Sangster et Irvine ([4]).

TABLEAU II.

Spectre B.		Fluorescence du biphényle cristallin à 77° K (*).	
ν (cm⁻¹).	Intensités relatives.	ν (cm⁻¹).	Intensités relatives.
24 650	10	24 650	10
23 200	7	23 150	9
21 800	3	21 800	3
20 400	1,5	20 400	1

(*) Excité par 3 650 Å.

Il apparaît que les fréquences des maximums du spectre B sont identiques à celles de la fluorescence du biphényle. Notre étude étant limitée au rayonnement visible, nous n'avons pas pu identifier la partie ultraviolette du spectre qui, d'après Sangster et Irvine, se compose de quatre bandes de faible intensité. Toutefois, l'étude faite à l'aide de filtres colorés ([2]) nous a montré que tout le rayonnement émis est de longueur d'onde supérieure à 3 300 Å, ce qui est en accord avec les résultats de ces auteurs.

2. BIPHÉNYLE CRISTALLIN PUR. — Le biphényle commercial a été purifié par fusion de zone. Sous irradiation ultraviolette à 77°K, quelques cristaux pris dans la zone la plus pure du lingot purifié montrent encore une faible phosphorescence.

Après irradiation γ, la courbe de thermoluminescence ne comporte plus les maximums situés à 114 et 207°K et le pic principal (144°K) est environ 50 fois moins intense que dans le cristal non purifié.

Le spectre obtenu à toutes températures est le spectre B.

CONCLUSION. — Il semble établi à l'heure actuelle que la luminescence, émise lors du réchauffement, par les solides moléculaires irradiés à basse température par les rayons γ, est due à la recombinaison des électrons piégés avec des ions positifs.

Du présent travail et du précédent ([1]), il résulte qu'à l'issue de cette recombinaison, l'énergie libérée peut être cédée aux molécules du solvant et du soluté, ce qui peut conduire à deux types de transitions radiatives : une transition S → S due à la matrice cristalline et une transition T → S due aux impuretés présentes dans le cristal.

Notre observation de la transition T → S est à rapprocher des résultats obtenus récemment par Dainton et coll. ([5]), qui ont identifié, par radiolyse pulsée, les niveaux triplets du biphényle et du naphtalène en solution. Par ailleurs, il est à remarquer que la molécule de biphényle présente

une très grande stabilité vis-à-vis du rayonnement; dans le cas de molécules plus fragiles, il est probable que la thermoluminescence est due à la désexcitation des produits de radiolyse formés lors de la recombinaison électrons-ions.

Enfin il faut noter l'analogie de la thermoluminescence induite par les rayons γ avec la luminescence différée résultant de la photo-oxydation de certaines molécules organiques, décrite en 1954 par Linschitz et coll. (6).

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) J. Bullot et F. Kieffer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1171.

(2) J. Bullot, A. Déroulède, F. Kieffer et M. Magat, Contribution à *Conference on luminescence*, Hull, Angleterre, septembre 1964.

(3) G. N. Lewis et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 2100.

(4) R. C. Sangster et J. W. Irvine Jr, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 670.

(5) F. S. Dainton, T. J. Kemp, G. A. Salmon et J. P. Keene, *Nature*, 1964, p. 1050.

(6) H. Linschitz, M. G. Berry et D. Schweitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5833.

(Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure relative de faibles concentrations d'hydrogène actif dans un courant gazeux par colorimétrie photoélectrique.* Note (*) de M. **Jacques Villermaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Une couche d'anhydride molybdique est déposée sur un ruban adhésif dont on peut exposer des plages successives à l'action du courant réducteur. La concentration relative en hydrogène actif est inversement proportionnelle au temps nécessaire pour obtenir un degré de bleuissement donné.

Dans un courant d'hydrogène dissocié par décharge, on estime généralement la concentration en espèces actives par une méthode physique : Jauge de Wrede et Harteck, recombinaison exothermique sur un filament, ou résonance paramagnétique électronique. Ces techniques ne donnent de bons résultats que si le taux de dissociation est suffisamment élevé, ce qui implique une activation sous basse pression.

Il est possible d'opérer sous pression plus élevée en utilisant la dissociation photosensibilisée par le mercure. Cependant, les taux de dissociation que permet d'atteindre cette méthode sont très faibles, et en tous cas inférieurs au millième. Il est alors nécessaire de s'adresser à une méthode de dosage plus sensible.

Parmi celles-ci figure la vitesse de bleuissement de l'anhydride molybdique MoO_3. La mesure photoélectrique du pouvoir réflecteur d'une couche de cet oxyde soumise à un flux constant d'atomes d'hydrogène a été utilisée par Robb et Melville dans un système statique [(1), (2), (3)]. Tandis que la vitesse de disparition des atomes à la surface demeure constante, le bleuissement tend rapidement vers une limite, et le courant photoélectrique n'est pas une fonction simple du temps. Dans un premier dispositif (1), Robb et Melville se sont efforcés d'obtenir un bleuissement d'allure exponentielle. Par la suite, ces auteurs établissent, d'une manière assez peu claire, une loi semi-empirique de type hyperbolique et l'appliquent à une mesure relative de la vitesse de fixation des atomes d'hydrogène à la surface de l'oxyde (3).

Nous avons cherché à appliquer cette méthode à la mesure de la concentration relative des espèces réductrices dans un courant d'hydrogène activé à la température ordinaire par dissociation photosensibilisée. La méthode de Robb et Melville présente plusieurs inconvénients : la cible d'anhydride molybdique ne peut servir qu'à une seule expérience après quoi il faut, pour la changer, réadmettre l'atmosphère dans l'appareil. D'autre part, il est nécessaire de postuler une loi de bleuissement et le dépouillement est long et indirect.

Pour éliminer ces difficultés, nous utilisons une cible constituée par un étroit ruban adhésif recouvert d'une couche d'anhydride molybdique finement pulvérisé. Un défilement commandé de l'extérieur par un raccord

étanche permet d'exposer de petites plages successives du film à l'action du courant réducteur (*fig.* 1), et d'effectuer ainsi un grand nombre de mesures sans interrompre l'expérience (30 à 40 mesures pour un ruban de 35 cm de long). La fenêtre d'exposition est placée à l'extrémité d'une tige de verre qui coulisse à travers un joint étanche de manière à pouvoir explorer le profil de concentration le long de l'axe du réacteur quelle que soit la pression. Une source lumineuse stabilisée produit un éclaire-

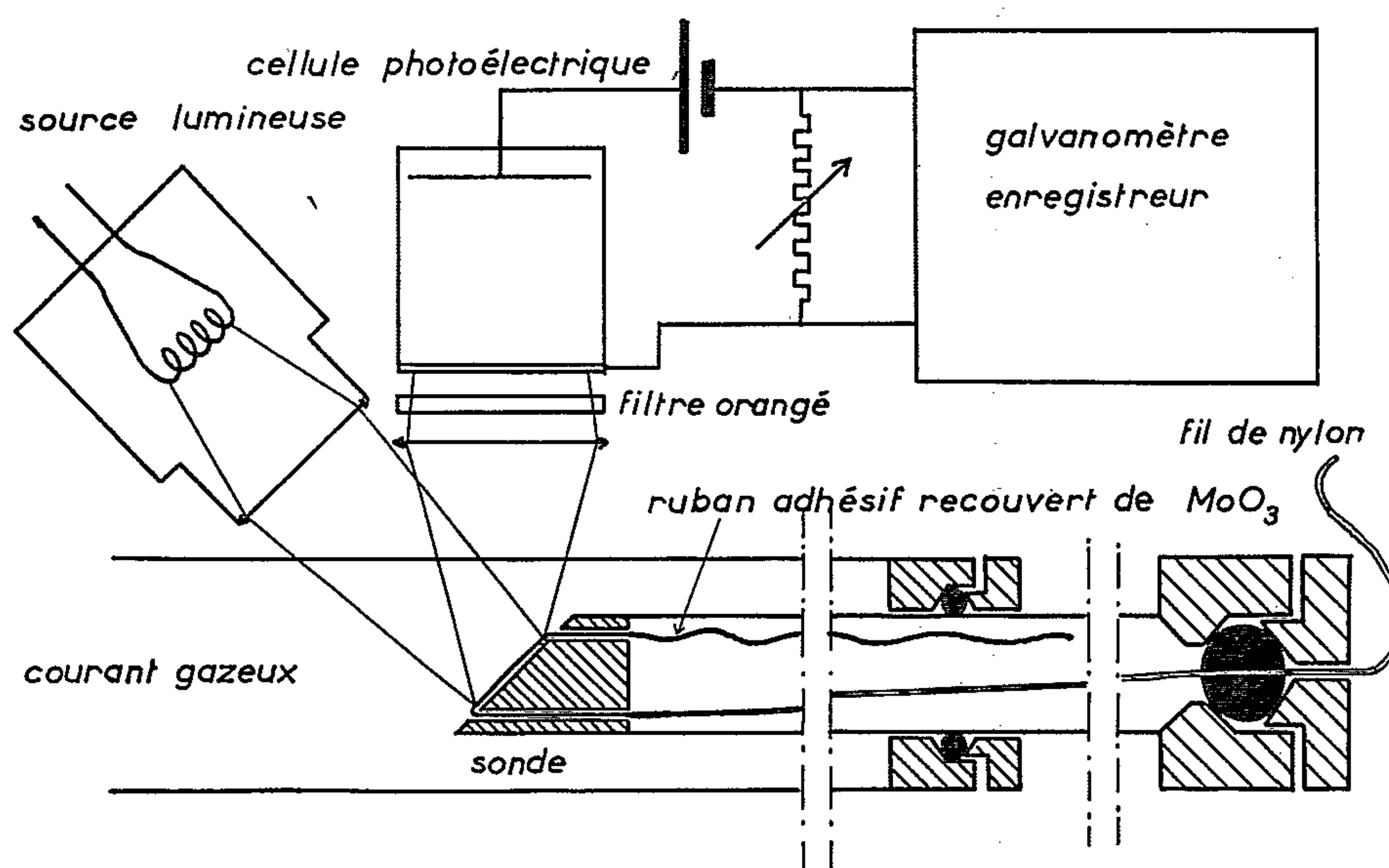


Fig. 1. — Schéma de principe. L'échelle n'est pas respectée.

ment intense et localisé sur la surface du film en cours de bleuissement (environ 25 mm^2). Le pouvoir réflecteur est mesuré par le courant d'une cellule photoélectrique à vide associée à une pile sèche et à un galvanomètre enregistreur. Un potentiomètre formant shunt extérieur permet d'ajuster l'indication du galvanomètre à une valeur repère notée 100 lorsque l'oxyde est vierge, tandis que le zéro correspond au courant d'obscurité. L'action du bleuissement est accusée par interposition d'un filtre orange. Le bleuissement complet correspond à une valeur voisine de 50 (ces indications comprennent une proportion faible et constante de lumière réfléchie par le support du ruban). En présence d'un débit constant d'hydrogène activé, la mesure consiste à enregistrer le temps nécessaire pour que le pouvoir réflecteur passe de 100 à une valeur donnée, ici 75. Si l'on suppose que l'intensité du bleu n'est fonction que du nombre de particules réductrices ayant frappé la cible, toutes choses égales par ailleurs, l'inverse du temps défini ci-dessus est une mesure relative de leur concentration au contact de la sonde. Cette hypothèse implique que toutes les courbes de bleuissement sont affines les unes des autres lorsque la concentration varie. Nous avons vérifié cette conclusion en représentant le pouvoir réflecteur en fonction du temps d'exposition, et en assujet-

tissant toutes les courbes à passer par le point $t = 100$ (unités arbitraires) pour un pouvoir réflecteur de 75 (*fig.* 2). Les tirets montrent la dispersion observée pour 13 expériences faites avec des rubans différents, et des concentrations variant dans un rapport de 1 à 25. La forme des courbes étant constante, il est donc licite de prendre pour mesure de la concentration relative l'inverse du module de l'affinité qui fait coïncider les

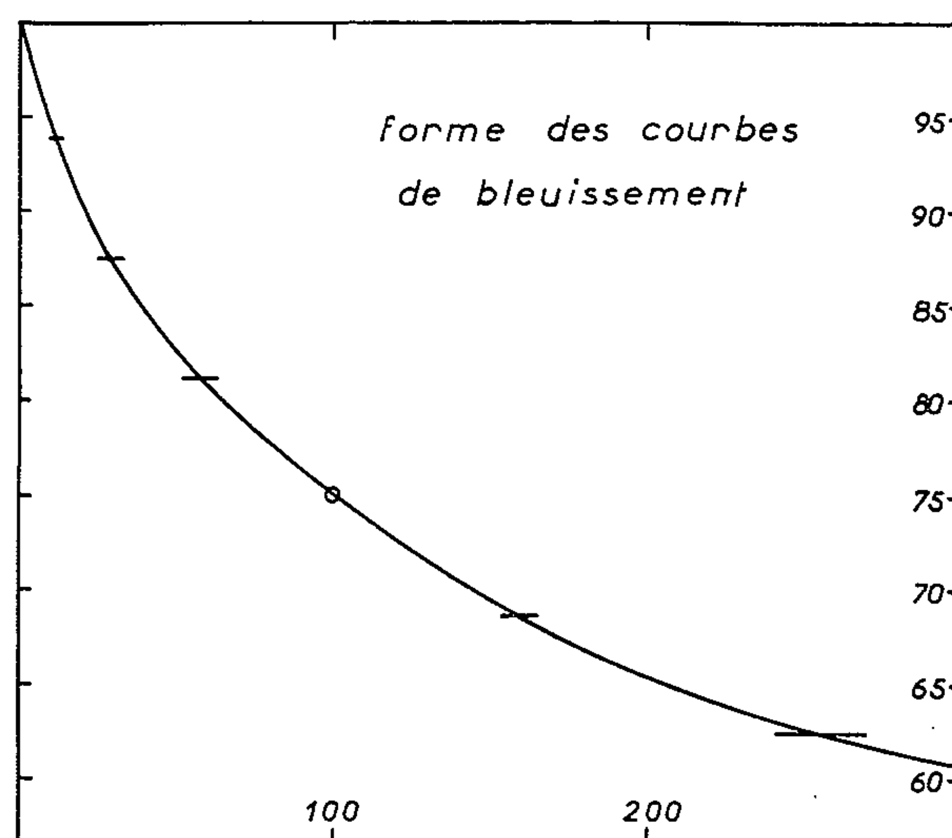


Fig. 2.

courbes avec l'une d'entre elles. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter aucune hypothèse sur la forme de la loi de bleuissement en fonction du temps, et de fournir immédiatement le résultat. De plus, la réponse de la sonde ne dépend que du débit de particules actives, et non pas du débit total ou d'autres facteurs physiques comme dans la méthode du filament catalytique.

A l'aide du dispositif décrit, nous poursuivons actuellement l'étude cinétique de la désactivation d'un courant d'hydrogène dissocié photochimiquement à des taux inférieurs à 10^{-4}.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) J. C. Robb et H. W. Melville, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 132.
(2) H. W. Melville et J. C. Robb, *Proc. Roy. Soc.*, A, 196, 1949, p. 445.
(3) H. W. Melville et J. C. Robb, *Proc. Roy. Soc.*, A, 196, 1949, p. 479.

(Laboratoire de Génie chimique,
École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des seuils de sensibilité d'enregistrement de différentes particules ionisantes dans des polymères à l'état solide.* Note (*) de Mme **Monique Debeauvais** et M. **Michel Monnin**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons déterminé les seuils d'enregistrement de différents polymères à l'état solide vis-à-vis des particules ionisantes. Nous avons expliqué ces résultats expérimentaux en supposant que la particule lors de son passage à travers le détecteur perd son énergie de deux façons différentes : le long de la trajectoire, l'énergie cédée étant très grande, toutes les liaisons chimiques seront rompues. Au voisinage immédiat de la trajectoire, les liaisons entre les unités monomères, qui sont les plus fragiles, seront seules rompues. Le défaut le plus important sera donc obtenu lorsque le nombre de liaisons intermonomériques sera le plus faible possible par unité de longueur, ce qui a été vérifié expérimentalement.

Depuis une époque assez récente on sait, grâce aux travaux de différents auteurs (1), mettre en évidence les trajectoires des particules ionisantes dans certains matériaux solides. Les travaux ont tout d'abord été effectués sur les micas, puis étendus aux polymères organiques [(2), (3)].

La technique expérimentale est simple. Le détecteur est irradié puis soumis à l'action chimique d'un réactif approprié. Le réactif attaque le détecteur préférentiellement le long de la trajectoire de la particule. Il se développe alors une trace visible au microscope optique [(4), (5)].

Nous avons essayé de déterminer les seuils de sensibilité d'un certain nombre de polymères. Des traces ont été obtenues dans :

— le celluloïd, nitrate de cellulose, $(C_6H_8O_9N_2)_n$;

— le triafol T, triacétate de cellulose, $(C_{12}H_{16}O_8)_n$;

— le triafol B, acétobutyrate de cellulose, $(C_{12}H_{18}O_7)_n$;

— le makrofol, polycarbonate de 44'-dioxydiphényl-2.2 propane, $(C_{16}H_{14}O_3)_n$;

— le terphane, polytérephtalate d'éthyle $(C_{10}H_8O_4)_n$;

et enfin le plexiglass, polyméthacrylate de méthyle, $(C_5H_8O_2)_n$.

Chacun de ces polymères a été irradié successivement aux fragments de fission de l'uranium, aux ions soufre de 32 et 40 MeV (6), oxygène de 40 MeV (6), azote de 40 MeV (6) et enfin aux particules α. Les résultats sont groupés dans le tableau I.

Nous avons calculé par la formule classique de Bohr, Bethe, Bloch la perte d'énergie par unité de longueur (TEL), pour chaque particule dont l'enregistrement est la limite d'efficacité pour le détecteur considéré. Les résultats sont groupés dans le tableau II.

Le concept important pour l'interprétation de ce phénomène est la notion de seuil de perte d'énergie par unité de longueur (2).

Étant donnée une particule ionisante individuelle pénétrant le détecteur, il y a lieu de distinguer comme dans beaucoup de milieux même biologiques, deux régions où le processus de perte d'énergie provoque

TABLEAU I.

Les hachures représentent les particules enregistrées.
A titre de comparaison, le mica se situe entre le makrofol et le terphane au point de vue de sa sensibilité.

Détecteurs.	Particules. α. 3,3 MeV.	α. 2,2 MeV.	N. 40 MeV.	O. 40 MeV.	S. 32 MeV.	f. f.
Celluloïd	///	///	///	///	///	///
Triafol B		///	///	///	///	///
Triafol T		///	///	///	///	///
Makrofol				///	///	///
Terphane					///	///
Plexiglass						///

TABLEAU II.

	$\left(\frac{dE}{dx}\right)$ (MeV/cm).	$\left(\frac{dE}{dx}\right)$ (MeV/mg.cm²).	Nombre d'unités monom. × 10²/cm³.
Celluloïd	$1,2.10^3$	0,86	41
Triafol B	1,6 »	1,41	43
» T	1,5 »	1,21	44
Makrofol	6,6 »	5,5	47
Terphane	30 »	21,6	72
Plexiglass (*)	30 »	25	119

(*) La liaison entre monomères dans le plexiglass étant une liaison C—C, ce composé n'a été cité qu'à titre indicatif.

des dommages différents. Tout d'abord, à une distance faible de la trajectoire de la particule, l'énergie cédée étant importante devant l'énergie de dissociation des liaisons chimiques, celles-ci sont rompues quelle que soit leur nature. Puis, au-delà de cette petite région de dommage important, nous postulons que l'énergie de dissociation des liaisons chimiques (7) intermonomériques est plus faible que les liaisons intramonomériques. Au passage de la particule chargée, ces liaisons peuvent être rompues en nombre limité, donnant ainsi naissance à des radicaux libres [(8), (11)]. La durée de vie de ces derniers étant longue du fait de l'état solide du polymère, l'activité chimique le long de la trajectoire de la particule est forte et permet la « décoration » des traces par les réactifs appropriés.

Si, pour une unité de longueur de trace, le nombre de liaisons susceptibles d'être rompues est grand, l'énergie cédée par la particule devra être importante pour qu'il y ait formation de trace. Compte tenu de cette hypothèse, le polymère le plus sensible serait celui présentant le moins de liaisons entre monomères par unité de longueur, l'énergie de dissociation de ces liaisons étant la plus faible possible.

En raison de la difficulté du calcul des énergies de dissociation des liaisons entre unité monomérique des polymères (esters cellulosiques, polycarbonate et polyterephtalate), nous avons supposé, vu leur similitude de structure, ces énergies identiques en ordre de grandeur. Puis en tenant compte des plastifiants, nous avons calculé le nombre d'unités monomériques par unité de volume, donc par unité de longueur. On constate effectivement que, pour les matières plastiques étudiées, les seuils de détection sont en sens inverse du nombre de monomères (tableau II).

L'hypothèse selon laquelle l'énergie de dissociation des liaisons entre motifs joue un rôle prépondérant semble confirmée par le fait que les polymères vrais sont d'autant plus dégradés, lors d'une irradiation intense par γ ou β, que leur chaleur de polymérisation est faible [(9), (10)].

L'hypothèse présentée ici n'est, bien entendu qu'une hypothèse de travail, puisque, en particulier, les pertes d'énergie par collisions « dures » n'ont pas encore été envisagées. Cependant, elle semble jusqu'ici en bon accord avec l'expérience. Des travaux sont actuellement en cours, en particulier expérience de résonance paramagnétique électronique, pour l'infirmer ou la confirmer.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) Réunion de travail sur l'enregistrement des particules chargées dans les cristaux, C. R. N., Strasbourg, Département de Physique corpusculaire, mai 1963.
(2) R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker et E. L. Hubbard, *Phys. Rev.*, 113, 1964, p. 1443.
(3) M. Debeauvais et P. Cüer, *Comptes rendus*, 228, 1964, p. 1777.
(4) P. B. Price et R. M. Walker, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3407.
(5) R. L. Fleischer et P. B. Price, *Science*, 140, 1963, p. 1221.
(6) Avec la collaboration de MM. Gentner et Bock de Heidelberg.
(7) T. L. Cottrell, *The strengths of Chemical Bonds*, Buttherworths, Londres, 1958.
(8) A. J. Swallow, *Radiation chemistry of organic compounds*, Pergamon Press, 1960.
(9) E. Collinson et A. J. Swallow, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 471-568.
(10) L. A. Wall, *J. Pol. Sc.*, 17, 1955, p. 141-142.
(11) V. V. Voedodsky, *Action chimique et biologique des radiations*, 6e série, Masson, Paris, 1963 (Haïssinsky), p. 71.

(*Département de Physique corpusculaire du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg* et *Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Relation entre la densité du courant limite de diffusion traversant une électrode plane et la vitesse caractéristique en régime laminaire dans les solutions concentrées.* Note (*) de MM. **Michel Daguenet** et **Daniel Schuhmann**, présentée par M. René Lucas.

Le courant limite de diffusion reste proportionnel à la racine carrée de la vitesse caractéristique quand on tient compte de la variation avec la concentration de la densité, de la viscosité et du coefficient de diffusion.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié l'influence des variations du coefficient de diffusion, de la densité et de la viscosité sur la valeur du courant limite de diffusion qui traverse une électrode à disque tournant : le courant reste proportionnel à la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation [2], seul le coefficient de proportionnalité est modifié. Nous avons supposé le fluide isotrope, le régime laminaire et permanent, la température constante, la vitesse du liquide faible devant celle du son, les forces de pesanteur négligeables.

Les hypothèses demeurant les mêmes, nous étudions à nouveau cette influence mais dans le cas d'une électrode plane et fixe balayée parallèlement à sa surface par l'électrolyte. La résolution du problème s'effectue à partir des équations fondamentales [1]

$$\rho\left(\frac{\partial c}{\partial t} + v \operatorname{grad} c\right) = -\operatorname{div} J = \operatorname{div}(\rho D \operatorname{grad} c), \tag{1}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k) = 0, \tag{2}$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left[\eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) + \mu\,\delta_{ik}\frac{\partial v_l}{\partial x_l}\right]. \tag{3}$$

Les équations (2) et (3) sont écrites sous forme tensorielle dans un système d'axes cartésiens orthonormés; c est la concentration définie comme le rapport de la masse d'un constituant qui réagit à l'électrode à la masse totale du liquide contenu dans un élément de volume donné; t est le temps, η le premier coefficient de viscosité, μ le second, D le coefficient de diffusion, p la pression, J le flux de diffusion, v la vitesse du liquide et v_i sa composante sur l'axe Ox_i, $\delta_{ik} = 1$ si $i = k$ et $\delta_{ik} = 0$ si $i \neq k$. L'équation (1) n'est valable qu'en absence de migration.

Considérons un écoulement perpendiculaire au bord d'attaque de l'électrode par le liquide. Soit x la distance mesurée à partir de ce bord dans la direction de l'écoulement et y la distance normale à la surface. Celle-ci peut être assimilée au demi-plan $y = 0$, $x \geq 0$, si sa largeur et sa longueur sont grandes devant l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique. On peut alors supposer que les inconnues p, v, c sont fonction seulement des deux variables x et y. Pour les grands nombres de Reynolds, on peut

négliger le gradient de pression et les dérivées partielles $\partial/\partial x$ devant les dérivées correspondantes $\partial/\partial y$ (²). Les équations (1) et (2) et la projection de (3) sur l'axe des x deviennent

$$\rho\left(v_x\frac{\partial c}{\partial x}+v_y\frac{\partial c}{\partial y}\right)=\frac{\partial}{\partial y}\left(\rho D\frac{\partial c}{\partial y}\right), \tag{4}$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}\right)+\left(v_x\frac{\partial c}{\partial x}+v_y\frac{\partial c}{\partial y}\right)\frac{d\rho}{dc}=0, \tag{5}$$

$$\rho\left(v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)=\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}+\frac{d\eta}{dc}\frac{\partial c}{\partial y}\frac{\partial v_x}{\partial y}. \tag{6}$$

La solution du système est déterminée par les conditions aux limites :

$$\begin{cases}\text{pour } y=0, & v_x=v_y=c=0;\\ \text{pour } y\to\infty, & v_x\to U, \quad v_y\to 0, \quad c\to c_\infty,\end{cases} \tag{7}$$

où U et c_∞ sont les valeurs de la vitesse et de la concentration au sein de la solution.

L'équation (5) se vérifie identiquement si l'on pose

$$v_x=\frac{\partial\psi}{\partial y}, \qquad v_y=-\frac{\partial\psi}{\partial x}. \tag{8}$$

En introduisant la variable sans dimension

$$u=\frac{1}{2}\left(\frac{\rho_0 U}{\eta_0 x}\right)^{\frac{1}{2}}y \tag{9}$$

et les fonctions sans dimension

$$\begin{cases}\varphi(u)=\psi(x,y).(\eta_0\rho_0 U x)^{\frac{1}{2}}; \quad C(u)=\dfrac{c}{c_\infty}; \quad R(C)=\dfrac{\rho}{\rho_0};\\ N(C)=\dfrac{\eta}{\eta_0}; \quad \Delta(C)=D\dfrac{\rho_0}{\eta_0},\end{cases} \tag{10}$$

où ρ_0 et η_0 sont les valeurs de ρ et η sur l'électrode, on peut récrire (4) et (6) sous la forme

$$\begin{aligned}\frac{1}{R}\frac{dR}{dC}C'\varphi\varphi'-\varphi\varphi''=&-N\left[-\frac{2}{R^2}\left(\frac{dR}{dC}\right)^2C'^2-\frac{1}{R}\frac{d^2R}{dC^2}C'^2-\frac{1}{R}\frac{dR}{dC}C''\right]\varphi'\\&+N\left(\varphi'''-\frac{2}{R}\frac{dR}{dC}\varphi''\right)+\frac{dN}{dC}C'\left(\varphi''-\frac{2}{R}\frac{dR}{dC}C'\varphi'\right);\end{aligned} \tag{11}$$

$$R\Delta C''+\frac{d(R\Delta)}{dC}C'^2+\varphi C'=0. \tag{12}$$

Les conditions aux limites (7) deviennent :

$$\begin{cases}\text{pour } u=0, & \varphi=\varphi'=C=0;\\ \text{pour } u\to\infty, & \varphi\to\dfrac{2\rho_\infty}{\rho_0}u, \quad C\to 1,\end{cases} \tag{13}$$

où ρ_∞ est la densité au sein de la solution.

On constate que le paramètre U a disparu de toutes les équations mais non le paramètre c_∞ qui est contenu implicitement dans les fonctions R, N

et Δ. On peut donc écrire $c = c_\infty g(u, c_\infty)$, d'où l'on déduit l'expression du flux de diffusion à la surface

$$(14)\qquad (J)_{y=0} = -\left(\rho D \frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{1}{2} c_\infty D_0 \varphi_0^{\frac{3}{2}} (\eta_0 x)^{-\frac{1}{2}} U^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_{u=0}.$$

Si un transport par migration appréciable se superpose au transport par diffusion convective, l'équation (1) n'est plus valable. Quand l'électrolyte est binaire, on peut écrire ([1]), si c, n, D et c_2, n_2 et D_2 sont respectivement la concentration, la valence et le coefficient de diffusion des deux ions :

$$(15)\qquad \begin{cases} \rho \dfrac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(\rho c v - \rho D \operatorname{grad} c + \dfrac{D n \rho F E c}{RT}\right), \\ \rho \dfrac{\partial c_2}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(\rho c_2 v - \rho D_2 \operatorname{grad} c_2 - \dfrac{D_2 n_2 \rho F E c_2}{RT}\right). \end{cases}$$

Si l'on admet que la solution est électriquement neutre, on a $cn = c_2 n_2$. Si le champ électrique est colinéaire en chaque point au courant, on déduit de (15) avec les mêmes approximations que précédemment le système qui remplace (12) :

$$(16)\qquad \begin{cases} \varphi C' + \Delta R C'' + C'^2 \dfrac{d(\Delta R)}{dC} - n L' R \Delta - n L \dfrac{d(\Delta R)}{dC} C' = 0; \\ \varphi C' + \Delta_2 R C'' + C'^2 \dfrac{d(\Delta_2 R)}{dC} + n_2 L' R \Delta_2 + n_2 L \dfrac{d(\Delta_2 R)}{dC} C' = 0 \end{cases}$$

en posant

$$(17)\qquad L(u) = \frac{2F}{RT} E_y C. \left(\frac{n_0 x}{\rho_0 U}\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad \Delta_2(C) = \frac{D_2 \rho_0}{\eta_0}.$$

Si le deuxième ion ne se décharge pas, le courant correspondant est nul à la surface; on obtient ainsi la condition aux limites supplémentaires

$$(18)\qquad C'(0) + n_2 L(0) = 0.$$

On voit que (16) et (18) ne dépendent pas explicitement de U.

La densité du courant limite de diffusion est égale au produit du flux de la surface (14) par $Fn(1 + n/n_2)$ (ou par Fz en absence de migration, z représentant le nombre d'électrons échangé dans la réaction). Le courant limite de diffusion est donc proportionnel à $U^{1/2}$, mais non en général à c_∞, puisque le terme $(\partial g/\partial u)_{u=0}$ dépend de ce paramètre.

Lorsque la concentration sur la surface est la concentration à saturation c_s telle que $c_s > c_\infty$, on se ramène aux mêmes calculs si l'on pose $C = (c_s - c)/(c_s - c_\infty)$ et les conclusions précédentes restent valables. Il en est de même lorsque les variations de ρ, η et D ne sont pas dues à celles de la concentration de l'espèce qui diffuse; en effet, on peut conserver les équations (11) et (16) à condition d'y remplacer $C'(d/dC)$ par (d/du).

Cette proportionnalité entre le courant limite de diffusion et $U^{1/2}$ est conforme aux résultats expérimentaux obtenus par Hoar et Rothwell (3) sur la dissolution anodique du cuivre dans les solutions concentrées.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) M. Daguenet et D. Schuhmann, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2811.

(2) V. G. Levich, *Physico Chemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New-York, 1962 (trad. angl.).

(3) T. P. Hoar et G. P. Rothwell, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 135.

(Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrométrie infrarouge des vibrations* $\nu(NH_2)$ *et* $\delta(NH_2)$ *de l'amino-2-pyridine en solution.* Note (*) de MM. **Jacques Lauransan** et **Paul Pineau**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge de l'amino-2-pyridine, dissoute dans différents solvants accepteurs de protons, permet de mettre en évidence la formation de complexes de type 1-1 ou 1-2. En solution concentrée dans le tétrachlorure de carbone l'amino-2-pyridine est fortement autoassociée.

L'interprétation du spectre d'absorption infrarouge de l'amino-2-pyridine conduit à rejeter l'existence de la forme imine de cette molécule [(2), (9), (11)]. En solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone (*fig.* 2), les deux bandes ν_a et ν_s du groupement NH_2 libre sont situées à 3 510 et 3 408 cm^{-1}, respectivement. Si l'amino - 2 - pyridine est dissoute dans le chloroforme (*fig.* 2), les deux bandes d'absorption ν_a et ν_s s'élargissent du côté des basses fréquences. Rappelons que, pour les anilines substituées en para, l'association avec le chloroforme se fait par l'intermédiaire de l'atome d'azote et se traduit par le dédoublement des bandes ν_a et ν_s (3). Le groupement NH_2 de l'amino-2-pyridine apparaît beaucoup moins perturbé par le chloroforme que celui des anilines : l'association se fait sans doute préférentiellement sur l'atome d'azote du cycle pyridinique.

Les spectres de l'amino-2-pyridine, dissoute dans différents mélanges de dioxanne et de tétrachlorure de carbone, présentent, pour de faibles concentrations en dioxanne, une nouvelle bande vers 3 371 cm^{-1}, alors que la bande à 3 510 cm^{-1} s'élargit seulement vers les basses fréquences (*fig.* 1). Lorsqu'on augmente la quantité de dioxanne, la bande à 3 408 cm^{-1} disparaît, tandis qu'on en distingue une nouvelle à 3 466 cm^{-1}. Ce comportement est semblable à celui déjà rencontré pour la *p*-bromoaniline dissoute dans ce même solvant (7). Il y a formation successive d'un complexe de type 1-1, dans lequel un seul hydrogène du groupement NH_2 est lié à une molécule de dioxanne, puis d'un complexe de type 1-2, pour lequel une molécule d'amine est liée à deux molécules de dioxanne.

Pour les autres solvants (*fig.* 2), une analyse identique permet de reconnaître ceux où il existe principalement des complexes du type 1-1 (triéthylamine, pyridine, picoline-2, eucalyptol, éther propylique) ou de type 1-2 (dioxanne, tétraméthylurée, éthers éthylique et butylique, tétrahydropyranne, cyclohexanone). L'absorption située vers 3 200 cm^{-1}, d'intensité variable et très importante pour certains solvants, est attribuée à l'harmonique de la vibration de déformation $\delta(NH_2)$ exaltée par résonance de Fermi (7).

Les spectres de la région 1550-1650 cm^{-1} sont représentés sur la figure 3. Outre les absorptions dues aux vibrations 8 *a* et 8 *b* du noyau pyridinique (8), on note l'absorption $\delta(NH_2)$ des molécules d'amine libre dans

le tétrachlorure de carbone et celle correspondant à cette même vibration dans les complexes 1-1 et 1-2, sans qu'on puisse les distinguer dans les solvants accepteurs de protons.

La dissymétrie du groupement NH_2, due à la présence de l'atome d'azote pyridinique [(4), (5), (10)] laisse prévoir que les relations établies entre les fréquences des vibrations symétriques et antisymétriques pour le grou-

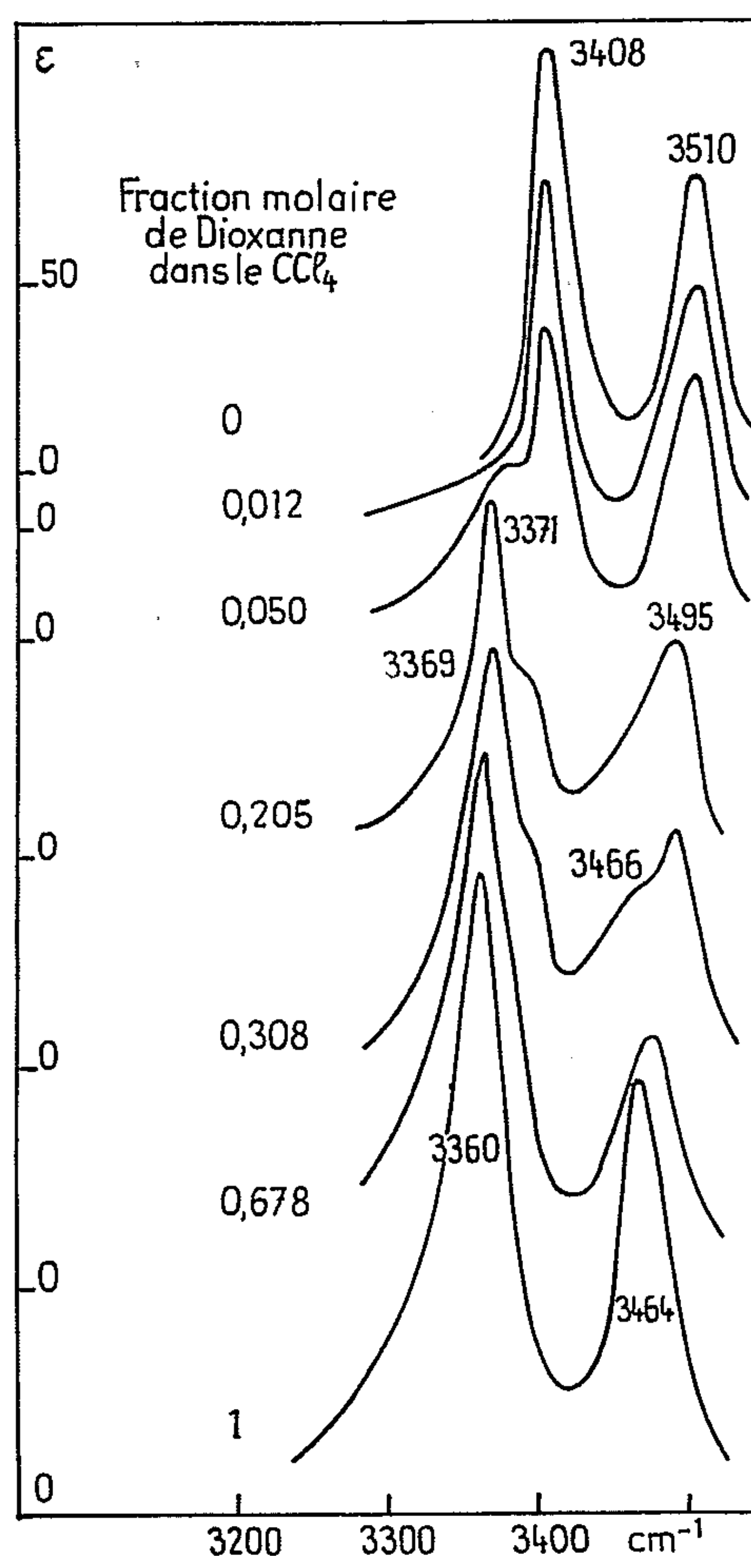


Fig. 1.

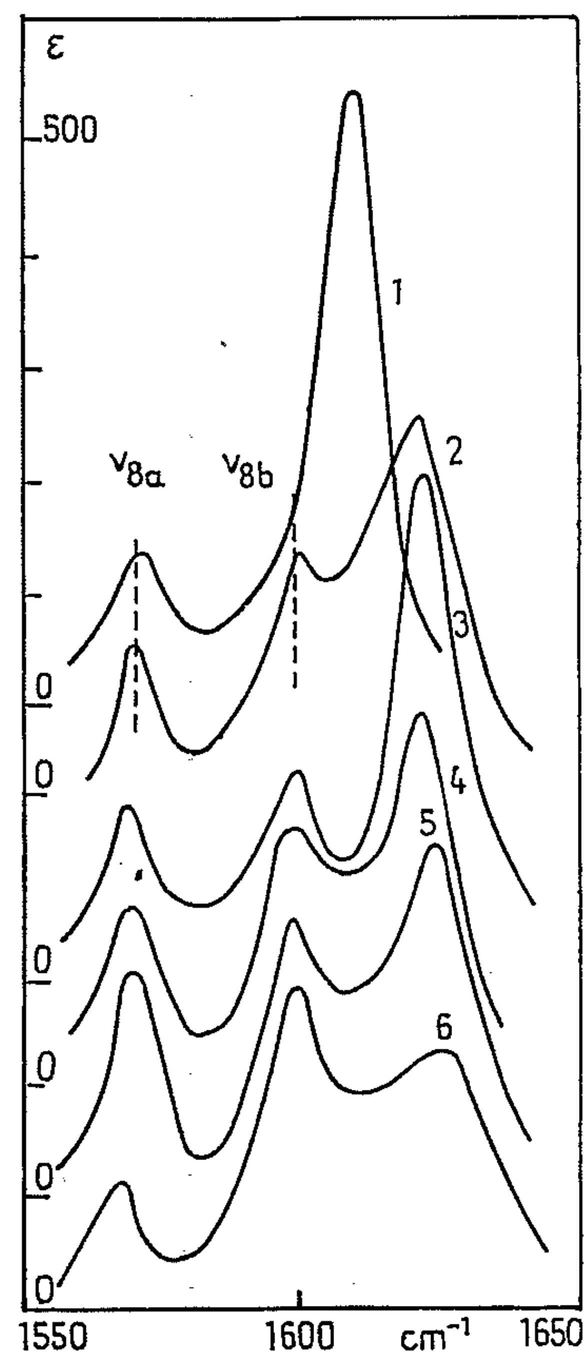


Fig. 3.

Fig. 1. — Spectre des vibrations de valence de l'amino-2-pyridine (0,05 mole/l) dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et de *p*-dioxanne : influence de la concentration en dioxanne.

Spectromètre Leitz, modèle III G.

Réseau 1 300 traits/mm; largeur spectrale de fente, environ 1 cm^{-1}.

Épaisseur de la cuve : 0,207 mm.

Fig. 3. — Spectre de vibration de déformation de l'amino-2-pyridine (x M) dissoute dans quelques solvants :

1, tétrachlorure de carbone (x = 0,05 M); 2, eucalyptol (x = 0,1 M); 3, acétonitrile (x = 0,07 M); 4, tétrahydropyranne (x = 0,095 M); 5, dioxanne (x = 0,063 M); 6, triéthylamine (x = 0,064 M).

Épaisseur de cellule : 1, 2, 4, 5, 6 = 0,207 mm; 3 = 0,100 mm.

Spectromètre Perkin-Elmer 21; prisme CaF_2.

Largeur spectrale de fente : 4 cm^{-1} environ.

pement NH_2 symétrique des amines primaires ([1]) ne seront pas vérifiées. C'est ce que nous avons constaté pour l'amino-2-pyridine dissoute dans les différents solvants : inertes, accepteurs ou donneurs de protons. Pour la même raison, les constantes de force f_{11} et f_{22} des deux liaisons du groupement NH_2, supposé isolé du reste de la molécule, ne sont pas égales

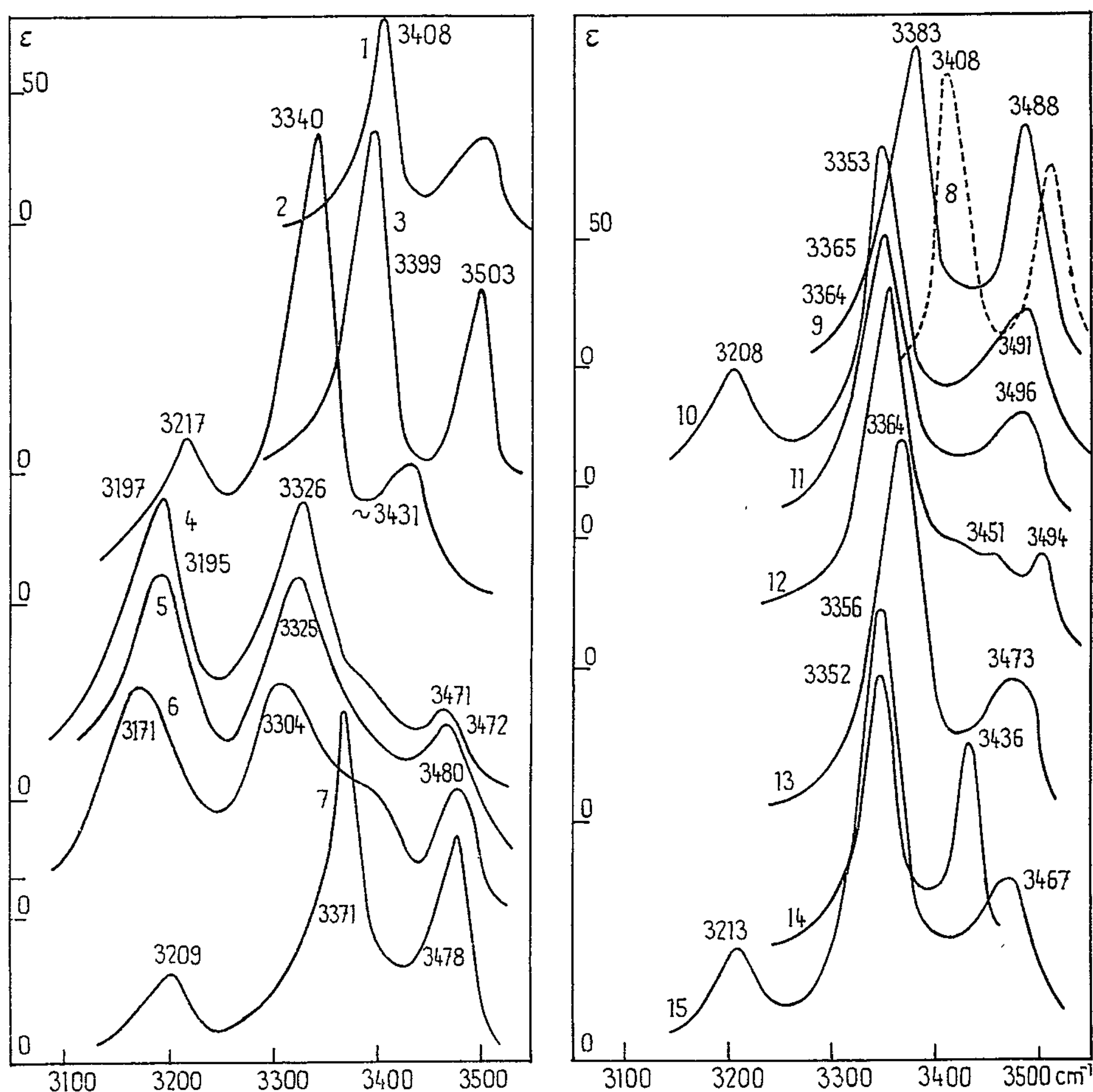


Fig. 2. — Spectre de vibration de valence de l'amino-2-pyridine (environ 0,05 mole/l) dissoute dans différents solvants :
1, chloroforme; 2, tétraméthylurée; 3, benzène; 4, pyridine; 5, picoline-2; 6, triéthylamine; 7, cyclohexanone; 8, tétrachlorure de carbone; 9, acétonitrile; 10, eucalyptol; 11, éther propylique; 12, éther isopropylique; 13, éther éthylique; 14, éther butylique (— 65°C); 15, tétrahydropyranne.
Conditions expérimentales, *voir* la figure 1.

même pour les solutions dans lesquelles la proportion de complexe 1-2 semble importante. Les constantes de force f_{11} et f_{22} que nous avons calculées, soit pour le groupement NH_2 de la parabromoaniline ([7]), soit à partir des fréquences ν_a et ν_s de l'amino-2-pyrimidine publiées par ailleurs ([6]) sont égales lorsque le groupement est symétrique.

Les spectres de différentes solutions d'amino-2-pyridine dissoute dans le tétrachlorure de carbone (*fig.* 4) mettent en évidence le phénomène d'auto-

association. En comparant ces spectres avec ceux d'une solution diluée dans la pyridine (*fig.* 2), on peut déduire, comme dans le cas de l'amino-2-pyrimidine auto-associée ([6]), qu'il y a formation d'agrégats moléculaires dans lesquels l'un des atomes d'hydrogène du groupement aminé est lié à l'atome d'azote du cycle pyridinique d'une autre molécule tandis que l'autre atome d'hydrogène reste libre. L'absorption à 3 312 cm^{-1} apparaît

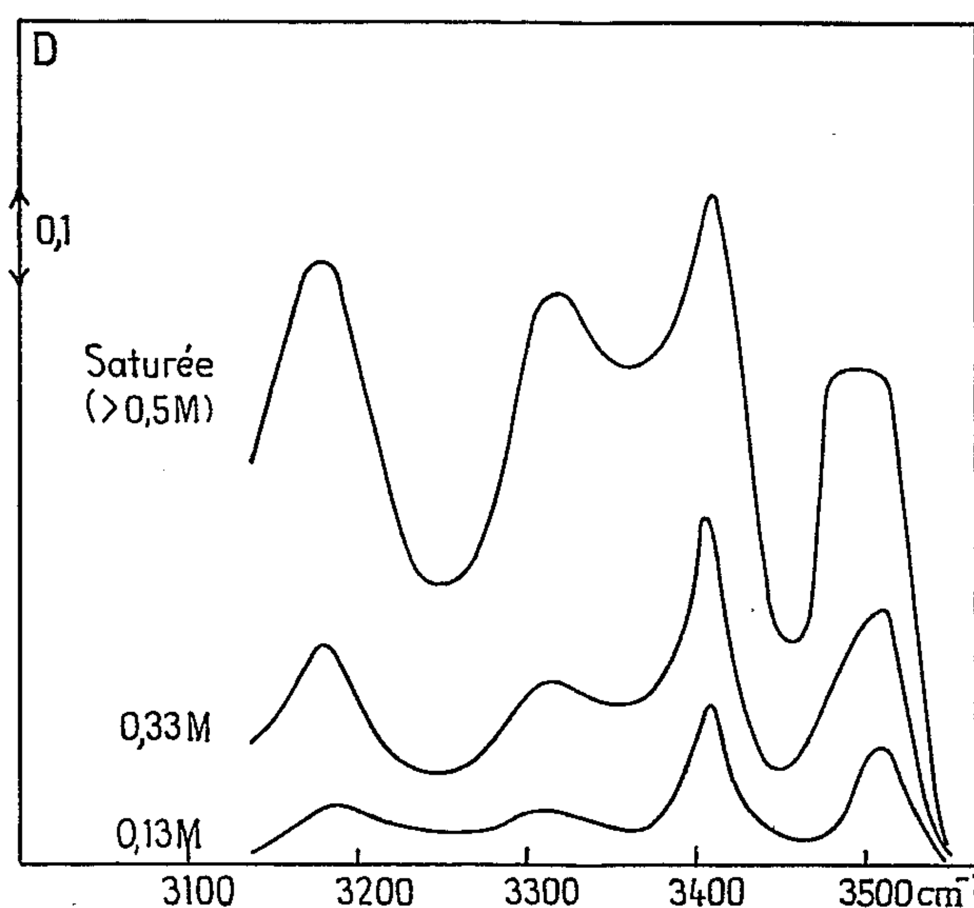


Fig. 4. — Spectre, dans la région des vibrations de valence, de l'amino-2-pyridine dans le tétrachlorure du carbone; effet de la concentration.
Conditions expérimentales, *voir* la figure 1.

dès que la concentration en amine, dissoute dans le tétrachlorure, dépasse 0,0016 $mol.l^{-1}$, alors que pour les anilines les spectres des solutions à 1 mole/l apparaissent pratiquement identiques à ceux des solutions diluées : l'auto-association de l'amino-2-pyridine est donc relativement forte. Quant à la bande située à 3175 cm^{-1}, nous l'attribuons à l'harmonique de la vibration de déformation $\delta(NH_2)$ exaltée par résonance de Fermi.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *Spectroch. Acta*, 9, 1957, p. 342.
([2]) S. G. Bogomolov, M. G. Bystritskaya et M. M. Kikiklova, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 23, 1959, p. 1199.
([3]) C. Garrigou-Lagrange, *Thèse*, Bordeaux, 1962.
([4]) A. N. Hambly et B. V. O'Grady, *Chem. Ind.*, 1963, p. 86; *Austr. J. Chem.*, 17, 1964, p. 860-876.
([5]) P. J. Krueger, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 201.
([6]) A. Lafaix et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([7]) J. Lauransan, P. Pineau et M. L. Josien, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 213-227.
([8]) M. L. Josien et J. M. Lebas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 57.
([9]) A. G. Moritz, *Spectroch. Acta*, 16, 1960, p. 1176.
([10]) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3619-3627.
([11]) K. Venkata, Ramiah et P. G. Puranick, *J. Mol. Spectroscopy*, 7, 1961, p. 89.

(*Laboratoire de Recherches de Spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences de Paris.*)

RADIOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des complexes de protactinium penta- et tétra-valent.* Note (*) de M. **Robert Guillaumont**, présentée par M. Georges Champetier.

La composition de quelques complexes de protactinium penta- et tétra-valent existant en milieux aqueux de force ionique 3 a été établie. On donne leurs constantes de formation à partir des ions $PaO(OH)^{2+}$ et Pa^{4+}.

Nous avons montré [1] que le protactinium pentavalent est à l'état d'ion $Pa(OH)_3^{2+}$ ou plutôt d'ion $PaO(OH)^{2+}$ dans les milieux aqueux non complexants de force ionique 3 et d'acidité comprise entre 1 et 3 N. Nous avons également mis en évidence à l'échelle des indicateurs, l'existence prédominante du cation Pa^{4+} dans des solutions de protactinium tétravalent $HClO_4$ 3 N [2]. A la suite de ces recherches, il nous a paru intéressant d'étudier la complexation de ces ions par certains acides ou leurs anions, que nous désignerons par $H_hX^{(p-h)-}$. En effet, pour bien des complexes en solutions aqueuses qu'on représente généralement par $Pa(OH)_nX_x^{(N-n-xp)+}$ (avec $n \geqq 0$, $x > 0$, N la valence de Pa et p la charge de l'anion X^{p-}) les coefficients n et x ne sont pas connus.

Pour déterminer certaines valeurs de ces derniers correspondant à des complexes présents en milieu de force ionique 3, nous avons mesuré le coefficient de distribution de $^{233}Pa^{V}$ et $^{233}Pa^{IV}$, q, entre des milieux aqueux appropriés et des solutions benzéniques de concentration constante en thénoyltrifluoroacétone (TTA). En choisissant la concentration d'équilibre du TTA dans le benzène $[HA]_0$ telle qu'il n'y ait pas de chélate présent dans la phase aqueuse en quantité appréciable et lorsque les complexes neutres extraits dans le benzène ne contiennent pas d'anions X, on peut montrer que les pentes des courbes

$$\log q = f(\log[H_hX]/[H^+]^h) \qquad \text{et} \qquad \log q = f(\log[H^+]),$$

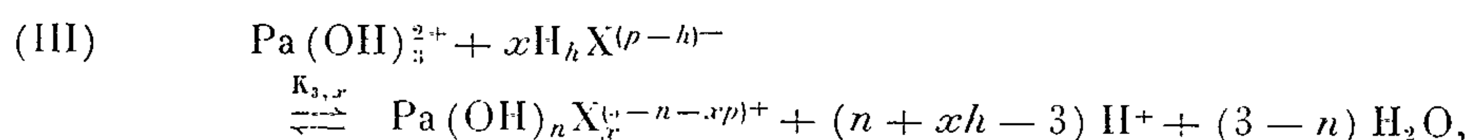
construites respectivement pour $[H^+]$ et $[H_hX]/[H^+]^h = K^{-1}[X^{p-}]$ constants, sont liées à x et n par les relations

$$\text{(I)} \qquad \partial \log q / \partial \log[H_hX]/[H^+]^h = -x,$$

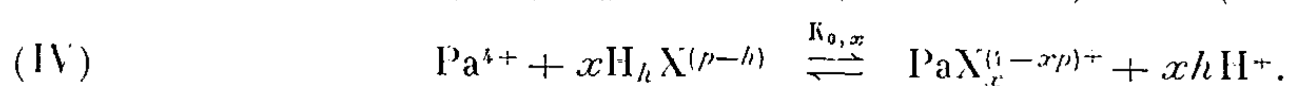
$$\text{(II)} \qquad \partial \log q / \partial \log[H^+] = -(N-n),$$

avec N égal à 5 ou 4 suivant l'état d'oxydation du protactinium.

Les constantes de formation des complexes de Pa^{V} et de Pa^{IV} que nous avons calculées sont définies par les équilibres



$$\text{(III)} \qquad Pa(OH)_3^{2+} + xH_hX^{(p-h)-} \underset{}{\overset{K_{3,x}}{\rightleftharpoons}} Pa(OH)_nX_x^{(5-n-xp)+} + (n+xh-3)H^+ + (3-n)H_2O,$$



$$\text{(IV)} \qquad Pa^{4+} + xH_hX^{(p-h)} \overset{K_{0,x}}{\rightleftharpoons} PaX_x^{(4-xp)+} + xhH^+.$$

En désignant par q_0 le coefficient de distribution du protactinium en absence de complexant et compte tenu des relations (III) et (IV) il est facile d'établir les équations (V) et (VI) respectivement valables pour Pa^{V} et Pa^{IV} :

$$q_0 q^{-1} = 1 + n\sum_{n}^{3} x \sum_{1}^{x} K_{3,x} K^{-x} [X^{p-}]^{x} [H^{+}]^{(3-n)}, \qquad (V)$$

$$q_0 q^{-1} = 1 + x\sum_{1}^{x} K_{0,x} K^{-x} [X^{p-}]^{x}. \qquad (VI)$$

Elles permettent de calculer les constantes $K_{3,x}$ et $K_{0,x}$, lorsqu'on a mesuré q en fonction de $[X^{p-}]$ et $[H^+]$, en utilisant les méthodes proposées par Leden [3] et Sillén [4]. La détermination des coefficients de distribution de Pa^{V} et de Pa^{IV} a été décrite antérieurement [[1], [2]]. Toutes les mesures ont porté sur des solutions fraîchement préparées.

Complexes de protactinium pentavalent. — Pour cette étude le protactinium était dissous dans des solutions aqueuses contenant $HClO_4$, $LiClO_4$, Li_pX et H_pX dont la force ionique était fixée à 3 et l'acidité comprise entre 1 et 3 N. Les variations de $\log q$ en fonction de $\log [HA]_0$ sont représentées par des droites de pente 4 quelle que soit la concentration de $H_hX^{(p-h)-}$ ($H_hX^{(p-h)-} \equiv HNO_3$, HCl^-, HSO_4^-, $H_2C_2O_4$ et HF). Les variations de $\log q$ en fonction de $\log [X^{p-}]$ ne présentent pas de maximum. Cela confirme, comme nous l'avons admis, que les chélates extraits dans les conditions indiquées ne comportent pas d'anions X.

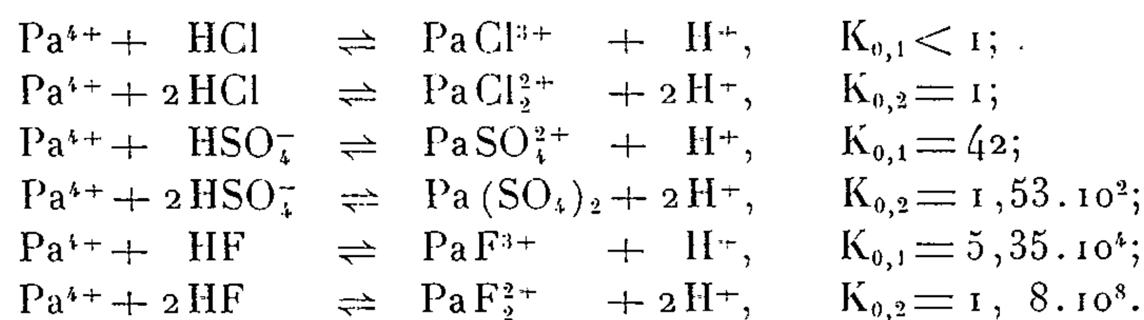
Les courbes $\log q = f(\log [NO_3^-])$ ne permettent pas de calculer la constante de formation de l'espèce $Pa(OH)_3NO_3^+$ car elle n'apparaît pas en proposition suffisante en HNO_3 3 N. Par contre, nos résultats indiquent la production de l'ion $Pa(OH)_3Cl^+$ dans les mélanges $HClO_4$-HCl de concentration en ions Cl^- supérieure à 1 N; la constante correspondante $K_{3,2}$ est égale à 1,2. D'après les mesures portant sur les milieux sulfuriques et compte tenu de la relation (V), nous avons évalué $K_{2,1}$ et $K_{2,2}$ respectivement à 20 et 320 pour la formation des complexes $Pa(OH)_2SO_4^+$ et $Pa(OH)_2(SO_4)^-$ en adoptant la valeur 0,084 pour la constante de dissociation de HSO_4^-. Le partage de $^{233}Pa^{V}$ entre des milieux $HClO_4$-$LiClO_4$-$H_2C_2O_4$ et des solutions benzéniques de TTA mesuré pour $[H^+] = 1 - 2$ et 3 N peut s'interpréter par l'existence dans les phases aqueuses des ions $Pa(OH)_2(C_2O_4)^+$ et $Pa(OH)_2(C_2O_4)_2^-$ dont les constantes de formation sont $K_{2,1} = 150$ et $K_{2,2} = 5.10^4$ lorsqu'on prend $K = [C_2O_4^{2-}][H^+]^2[C_2O_4H_2]^{-1} = 3,96.10^{-6}$.

La complexation par l'acide fluorhydrique ($K = [F^-][H^+][HF]^{-1} = 7,2.10^{-4}$) est la plus importante; elle conduit dans les milieux $\mu = 3$ et tant que $[F^-]$ reste inférieur à 10^{-6} M à la formation successive des espèces $Pa(OH)_2F^{2+}$, $Pa(OH)_2F_2^+$ et $Pa(OH)_2F_3$ caractérisées par les constantes $K_{2,1}$, $K_{2,2}$ et $K_{2,3}$ respectivement égales à $3,6.10^3$, $4,5.10^7$ et 8.10^{10}.

On peut remarquer que les premiers stades de la complexation de Pa^{V} par les acides sulfurique, oxalique et fluorhydrique correspondent à $n = 2$. Ce résultat semble plus compatible avec l'existence de la forme $PaO(OH)^{2+}$ qu'avec $Pa(OH)_3^{2-}$ et par conséquent les complexes de Pa^{V} existant à l'échelle des indicateurs dans les milieux $\mu = 3$ seraient plutôt $PaO(OH)Cl^{+}$, $PaOSO_4^{-}$ et $PaO(SO_4)_2^{-}$, $PaO(C_2O_4)^{+}$ et $PaO(C_2O_4)_2^{-}$ et enfin $PaOF^{2+}$, $PaOF_2^{-}$ et $PaOF_3^{-}$ que les formes hydratées indiquées ci-dessus.

Complexes de protactinium tétravalent. — La composition des premiers complexes formés entre Pa^{4+} et les ions Cl^{-}, SO_4^{2-} et F^{-} a été établie pour les milieux $\mu = 3$ et $[H^{+}] = 3$ N, sachant que le chélate extrait est PaA_4 (²). On peut déduire des mesures de partage de Pa^{IV} la présence des complexes $PaCl^{3+}$, $PaCl_2^{2+}$, $PaSO_4^{2+}$, $Pa(SO_4)_2$, PaF^{3+} et PaF_2^{2+}, dans les milieux $HClO_4$-HCl, $HClO_4$-H_2SO_4 et $HClO_4$-HF étudiés.

Leurs constantes de formation évaluées selon la méthode de Sillén d'après la relation (VI) sont :



$$Pa^{4+} + HCl \rightleftharpoons PaCl^{3+} + H^{+}, \quad K_{0,1} < 1;$$
$$Pa^{4+} + 2HCl \rightleftharpoons PaCl_2^{2+} + 2H^{+}, \quad K_{0,2} = 1;$$
$$Pa^{4+} + HSO_4^{-} \rightleftharpoons PaSO_4^{2+} + H^{+}, \quad K_{0,1} = 42;$$
$$Pa^{4+} + 2HSO_4^{-} \rightleftharpoons Pa(SO_4)_2 + 2H^{+}, \quad K_{0,2} = 1,53.10^{2};$$
$$Pa^{4+} + HF \rightleftharpoons PaF^{3+} + H^{+}, \quad K_{0,1} = 5,35.10^{4};$$
$$Pa^{4+} + 2HF \rightleftharpoons PaF_2^{2+} + 2H^{+}, \quad K_{0,2} = 1,\ 8.10^{8}.$$

Il résulte de l'ensemble de ces résultats que l'ion Pa^{4+} est plus complexable par les ions Cl^{-}, SO_4^{2-} et F^{-} que l'ion $PaO(OH)^{2+}$. Si l'on compare les constantes de formation des complexes sulfuriques et fluorhydriques du protactinium tétravalent à celles des complexes correspondants de ses voisins de la septième période, on constate qu'elles augmentent conformément à la diminution des rayons ioniques de Th^{4+} à Pu^{4+}. D'autre part, Pa^{4+} est moins complexable par les ions HSO_4^{-} et F^{-} que Zr^{4+}.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(¹) R. GUILLAUMONT et G. BOUISSIÈRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2098.
(²) R. GUILLAUMONT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1416.
(³) I. LEDEN, *Z. Phys. Chem.*, 188, 1941, p. 160.
(⁴) L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 186.

(*Institut du Radium, Annexe,*
4, avenue de la Convention, Arcueil, Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du durcissement et de la structure de trois alliages ternaires* Al-Cu-Ag *dérivés de l'alliage binaire* Al-Cu 4 %. Note (*) de MM. **Gérard Bouvy** et **René Graf**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution d'atomes d'argent à une partie des atomes de cuivre d'un alliage Al-Cu 4 % entraîne une modification progressive du durcissement. Les précipités observés aux rayons X sont uniquement Al_2Cu θ' et θ pour les faibles teneurs en argent; les phases $AlAg_2$ γ' et γ n'apparaissent que pour un remplacement de la moitié des atomes de cuivre.

Le durcissement structural des alliages binaires Al-Cu et Al-Ag a déjà fait l'objet de nombreuses études et est maintenant bien connu [(1), (2)]. Mais on ne possède que peu de renseignements sur le comportement et la structure des ternaires Al-Cu-Ag. Il était donc intéressant, en partant de l'alliage binaire Al-Cu à 4 % en poids de cuivre (désigné par AU4), d'examiner l'influence de la substitution d'une certaine proportion des atomes de cuivre par des atomes d'argent. Les alliages ternaires suivants ont été réalisés à partir de métaux très purs :

Désignation.	Cu % en poids.	Ag % en poids.	Al % par différence.
T_1	3,83	0,27	95,90
T_2	3,17	1,36	95,47
T_3	1,97	3,35	94,68

Ils correspondent respectivement à la substitution de 1/25, 1/5 et 1/2 des atomes de cuivre, le titre atomique global restant de 1,74 % comme dans AU 4. On a également utilisé comme points de comparaison les alliages binaires suivants :

Al-Cu à 3 et 2 % en poids de cuivre (désignés par AU 3 et AU 2);

Al-Ag à 7 % en poids d'argent.

Dans une première partie de l'étude, *l'évolution des alliages a été suivie à l'aide de mesures de dureté*. Les éprouvettes subissent un traitement de mise en solution de 1 h à 540°C, suivi d'une trempe à l'eau et sont ensuite vieillies à la température ambiante ou dans des thermostats à bain d'huile réglés à 100, 150 et 200°C. La dureté Brinell est déterminée avec une bille de diamètre 2,5 mm sous une charge de 31,250 kg. Les courbes isothermes de dureté sont reproduites sur les figures 1 à 4. Leur comparaison fait ressortir les points suivants :

1° Le durcissement à froid est un peu plus rapide pour T_1 que pour AU 4. La différence est sensible à 100°C mais reste faible à l'ambiante, où la dureté atteinte par T_1 est légèrement plus élevée. L'addition de petites quantités d'argent a d'ailleurs été envisagée pour améliorer les caractéristiques des alliages Al-Cu (3). A 150 et 200°C par contre, le durcissement est toujours moindre pour T_1 que pour AU 4.

2° A toutes les températures, la dureté de T_2 et T_3 est nettement plus faible que celle de AU 4. Si l'on compare ces alliages respectivement aux binaires AU 3 et AU 2 ayant approximativement la même teneur en cuivre, on constate que :

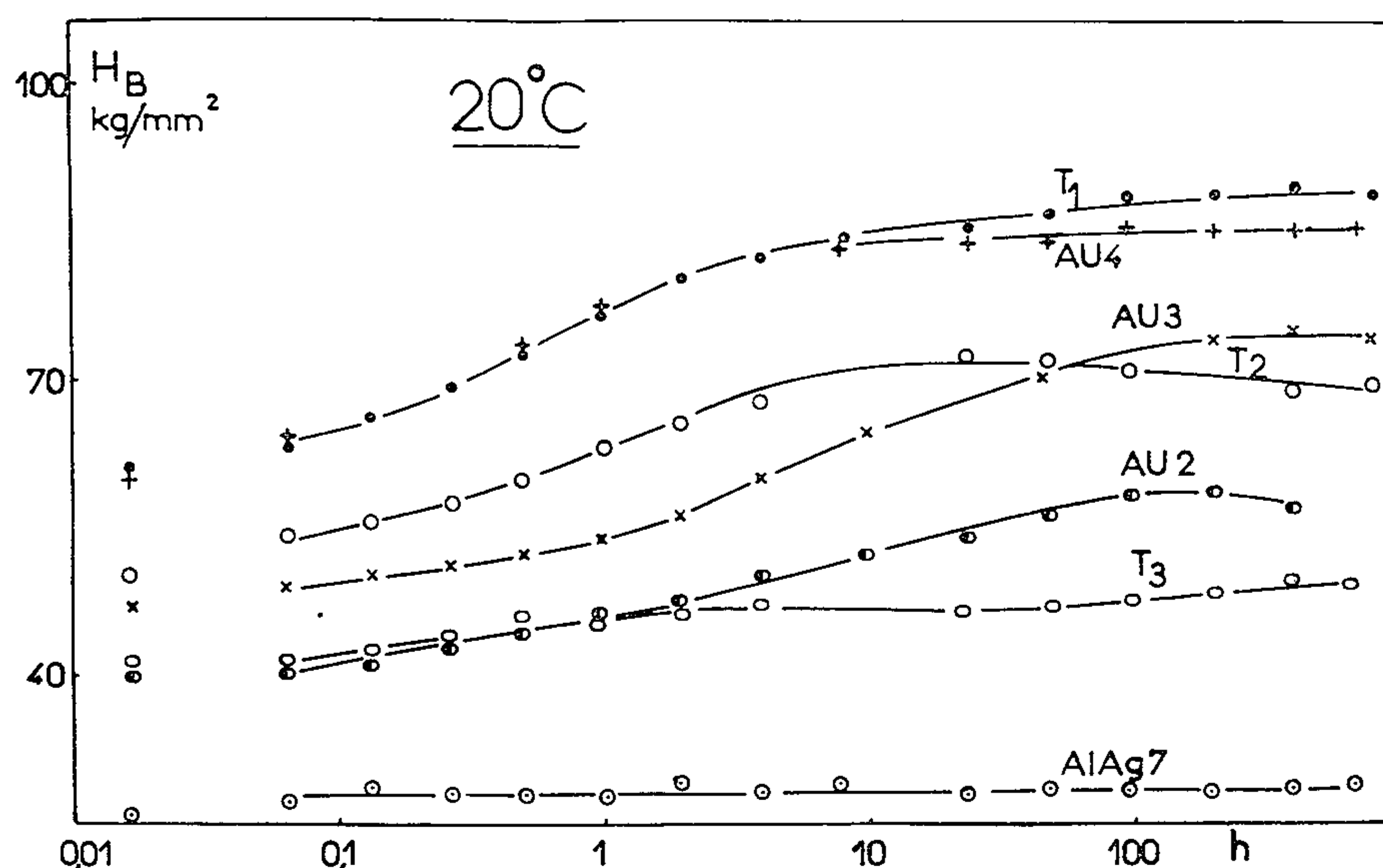


Fig. 1.

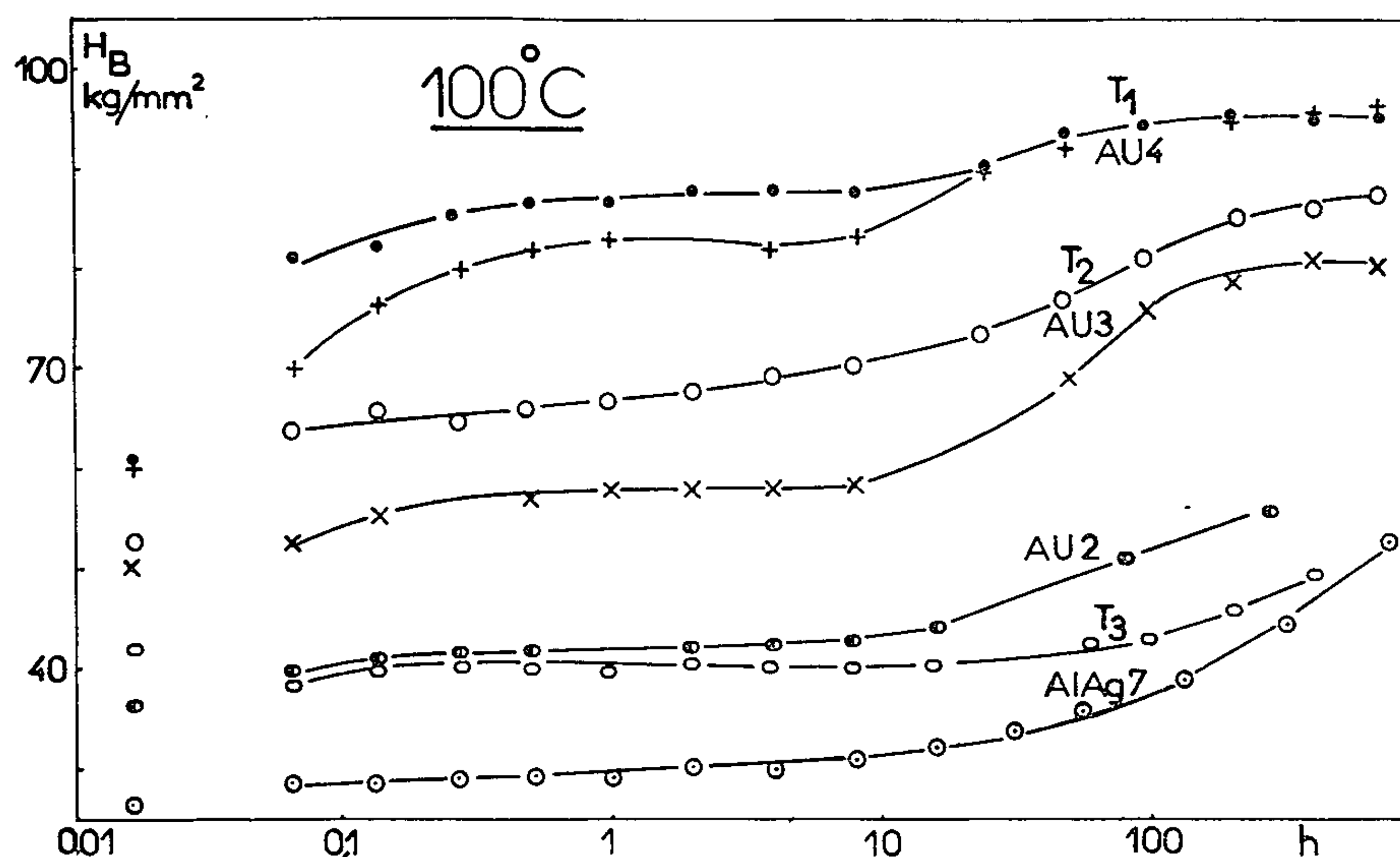


Fig. 2.

— sauf pour les temps longs à l'ambiante, T_2 a toujours une dureté sensiblement supérieure à celle de AU 3, mais il faut remarquer qu'il contient 3,17 % de cuivre;

— à l'ambiante et à 100°C, T_3 a une dureté inférieure à celle de AU 2, la différence ne s'accentuant qu'aux temps longs, alors qu'à 150 et 200°C la dureté de T_3 est toujours nettement supérieure à celle de AU 2.

On observe d'autre part que l'alliage binaire Al-Ag 7 % ne manifeste aucun durcissement à l'ambiante : sa dureté n'augmente notablement qu'aux temps longs à 100°C, mais surtout à 150 et 200°C.

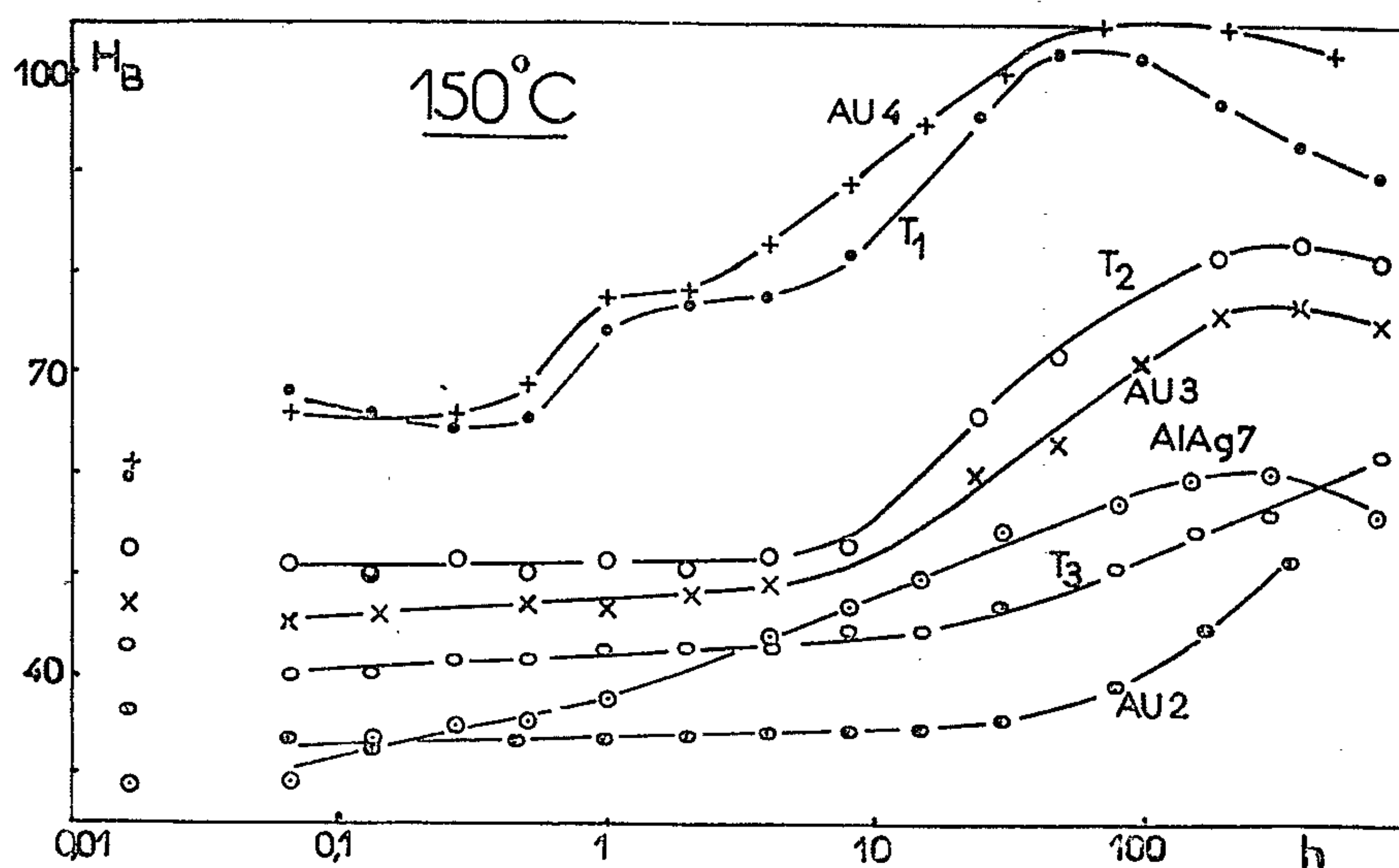


Fig. 3.

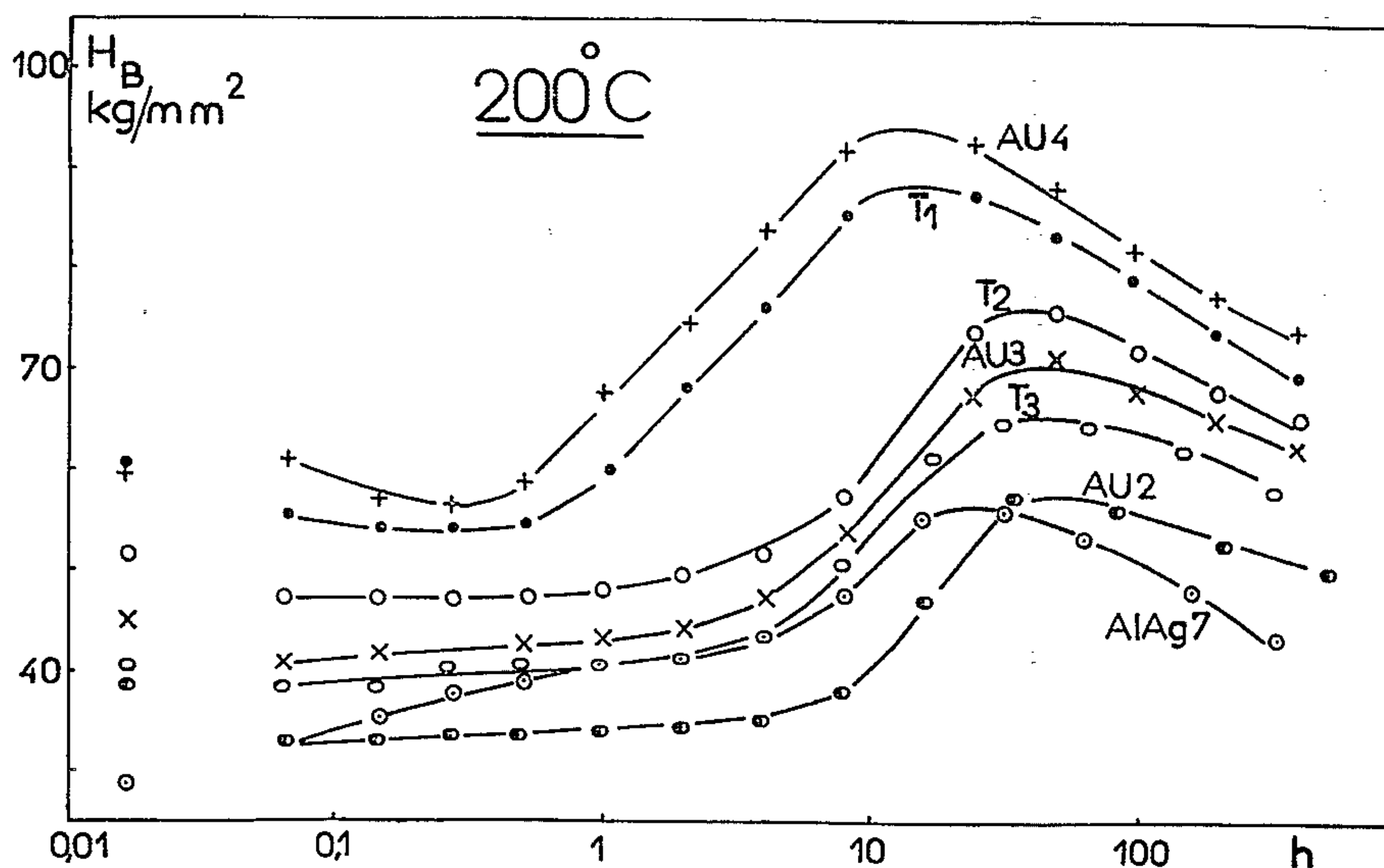


Fig. 4.

Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que pour les faibles teneurs en argent (alliages T_1 et T_2) le processus de durcissement est gouverné par les atomes de cuivre, tandis que pour des teneurs en argent et en cuivre équivalentes (alliage T_3) ce sont les atomes d'argent qui jouent le rôle prépondérant, surtout à 150 et 200°C.

Afin de préciser la structure de ces alliages aux diverses températures, il est nécessaire de connaître d'abord les *phases qui se forment dans les conditions d'équilibre.* Or la précipitation de ces phases est considérablement

avancée en faisant précéder le revenu d'un fort écrouissage ([4]). Des diagrammes Debye-Scherrer ont été effectués sur les alliages ternaires laminés de 90 % après trempe, puis revenus pendant 24 h à des températures échelonnées de 25 en 25° entre 50 et 550°C. On a ainsi observé, en plus des raies de la matrice (Al), celles des phases $Al_2Cu\theta$ et $AlAg_2\gamma$. Des mesures d'intensité ont permis de déterminer par extrapolation les températures limitant vers le haut les domaines d'existence de ces phases (à 5° près) :

	T_1.	T_2.	T_3.
(Al) + θ + γ..............	γ non obs.	266°C	338°C
(Al) + θ...................	510°C	492°	410°

Les *diagrammes Debye-Scherrer obtenus avec les alliages trempés et revenus* entre 150 et 300°C montrent que :

1° pour les alliages T_1 et T_2, on constate exclusivement l'apparition des phases $Al_2Cu\theta'$ et θ. Même aux températures où l'alliage T_2 se trouve dans le domaine à trois phases, on n'a décelé aucune trace de la phase $AlAg_2\gamma'$ ou γ, dans les limites toutefois de la sensibilité de la méthode.

Il semble donc bien que les atomes d'argent ne se manifestent ni par la formation de phases propres au système binaire Al-Ag, ni par l'apparition d'une phase ternaire de structure particulière. La décomposition de la solution solide Al-Cu-Ag paraît essentiellement suivre le même schéma que dans le cas des binaires Al-Cu, ce qui recoupe les conclusions des mesures de dureté;

2° pour l'alliage T_3 au contraire, on obtient après un revenu de 24 h à 200°C les principales raies de $AlAg_2\gamma'$, celles de $Al_2Cu\theta'$ n'apparaissant qu'à 120 h. Ces phases transitoires sont remplacées par les phases d'équilibre γ et θ pour des temps plus longs ou des températures plus élevées. Ces résultats semblent confirmer le rôle prédominant joué par les atomes d'argent dans l'alliage T_3.

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) H. K. Hardy et T. J. Heal, *Progress in Metal Physics*, 5, 1954, p. 143.
([2]) A. Kelly et R. B. Nicholson, *Progress in Materials Science*, 10, n° 3, 1963.
([3]) I. J. Polmear, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1331.
([4]) R. Graf et A. Guinier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 819 et 2175.

*(Laboratoire de Rayons X,
Institut de Chimie et Faculté des Sciences de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Fluage des poils de fer et mouvement des dislocations.* Note (*) de MM. **Étienne Brouzet** et **René Conte**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du fluage linéaire dans les poils de fer au voisinage de la température ambiante, semble indiquer que les dislocations se déplacent par déviation : les valeurs de l'énergie d'activation, du volume d'activation, du nombre de dislocations par empilement concordent avec cette hypothèse. A 77°K, les dislocations coupent à travers la « forêt » avec formation de crans.

Nous avons déterminé les propriétés dynamiques en traction de poils monocristallins de fer d'un diamètre supérieur à 6 μ, ces échantillons assez gros pour contenir des dislocations (1) se prêtant bien à l'étude du mouvement de celles-ci dans le fer (2). L'appareil de mesure déjà mentionné (3), permet de garder la tension appliquée constante pendant toute la durée du fluage.

Nous avons tout d'abord constaté que pour des diamètres inférieurs à 20 μ la rupture se produit après une légère déformation plastique, mais dans cette région nous n'avons jamais observé de variation de l'allongement avec le temps lorsque la charge restait constante, quelle que soit la température. Pour des diamètres supérieurs à 20 μ, à température ambiante et

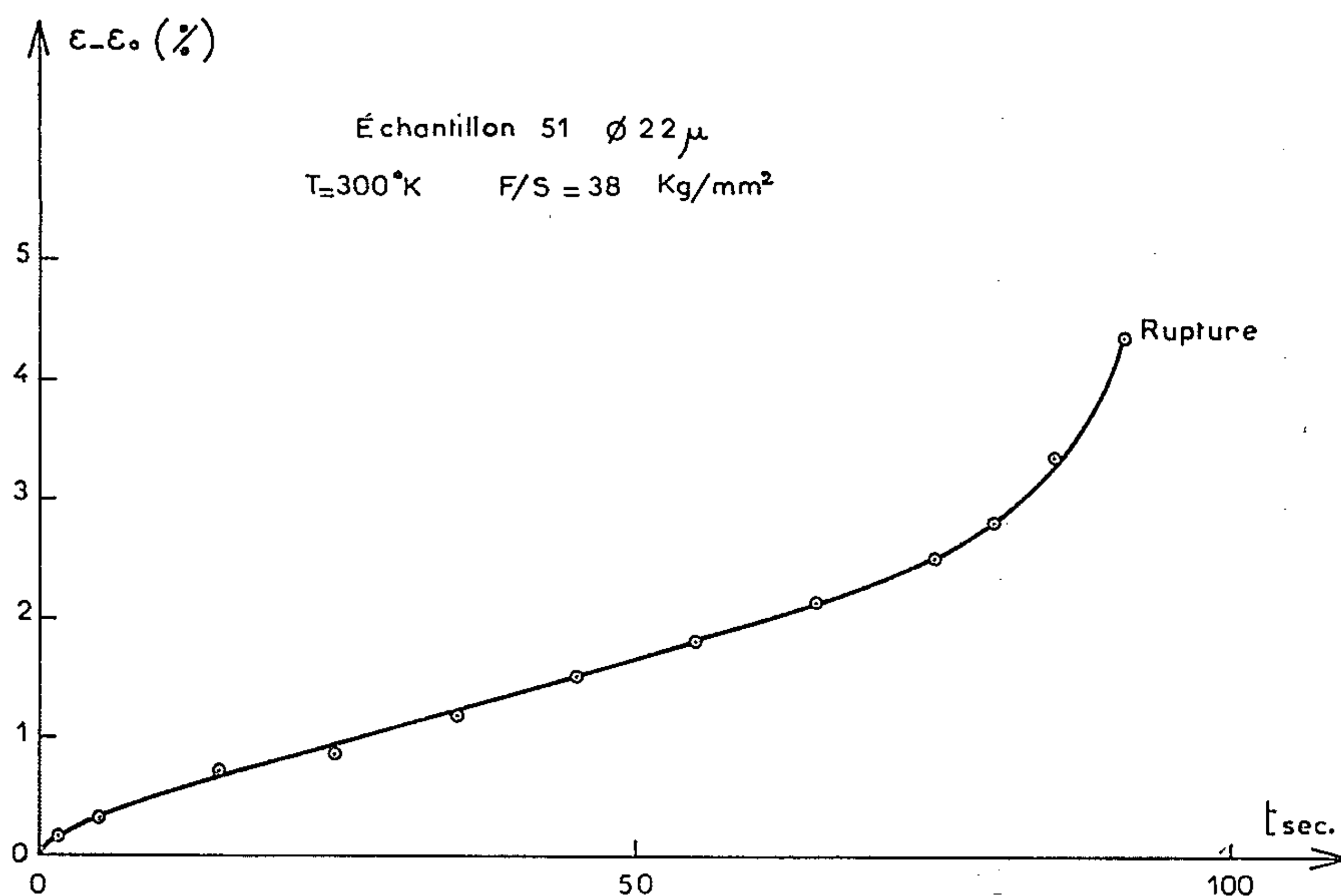


Fig. 1.

à 200°K, dès la limite élastique dépassée, on observe une période de fluage transitoire très courte (1 à 2 s à 300°K), suivie d'une période de fluage linéaire et enfin une réaccélération conduisant à la rupture (*fig.* 1). A 77°K le fluage est logarithmique (*fig.* 2), mais à 20°K nous n'avons jamais décelé d'allongement sous charge constante. Nous avons mesuré

les paramètres régissant les deux sortes de fluage afin de préciser, notamment à température ambiante, si les dislocations se déplacent par montée hors de leur plan de glissement ou par déviation, et, si à basse température il y a croisement de dislocations avec formation de crans.

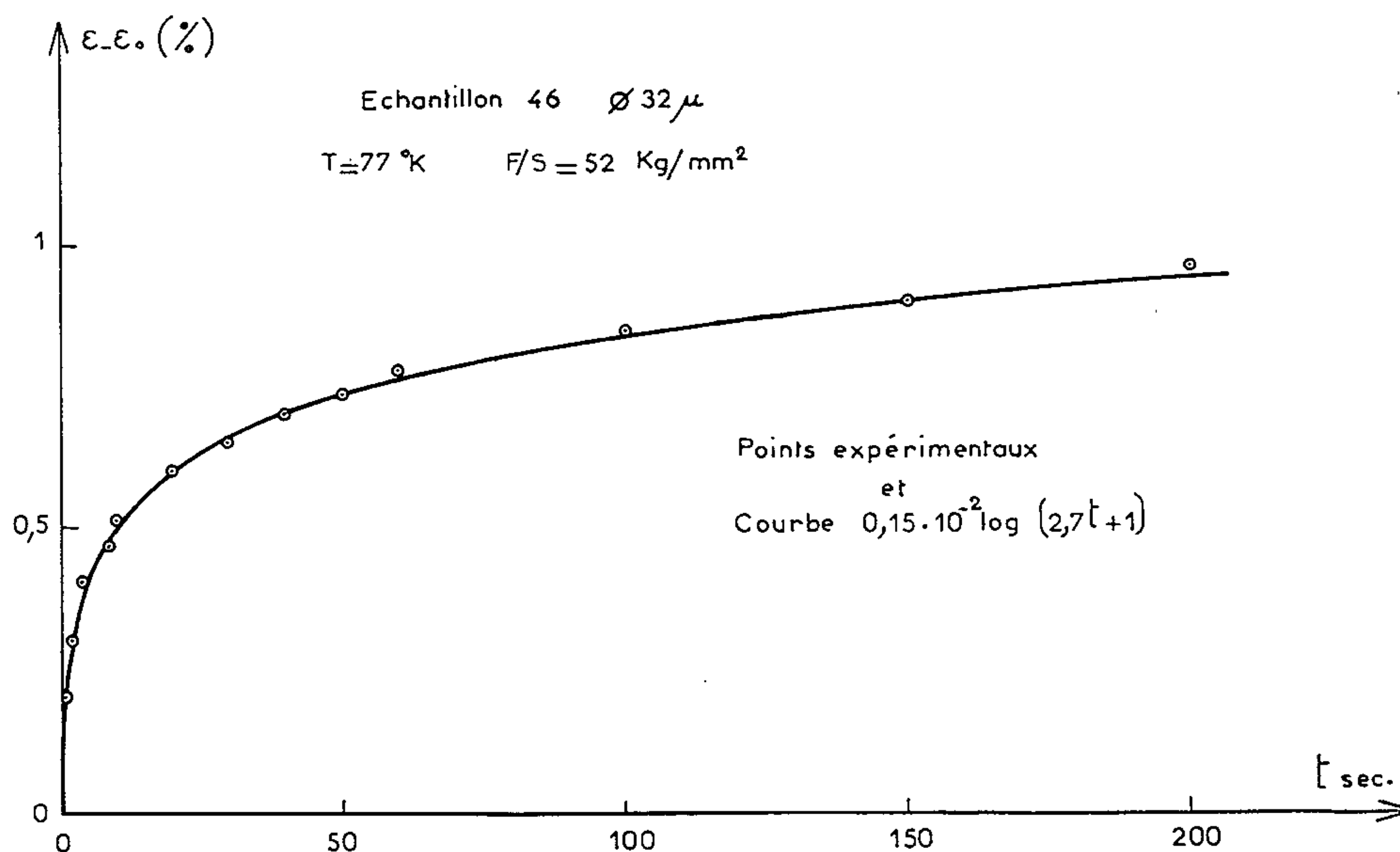


Fig. 2.

Étude du fluage au voisinage de l'ambiante et à 200°K. — La région de fluage transitoire peu importante à température ambiante ne permet pas de mesures valables; toutefois, à 200°K, nous avons pu vérifier que cette

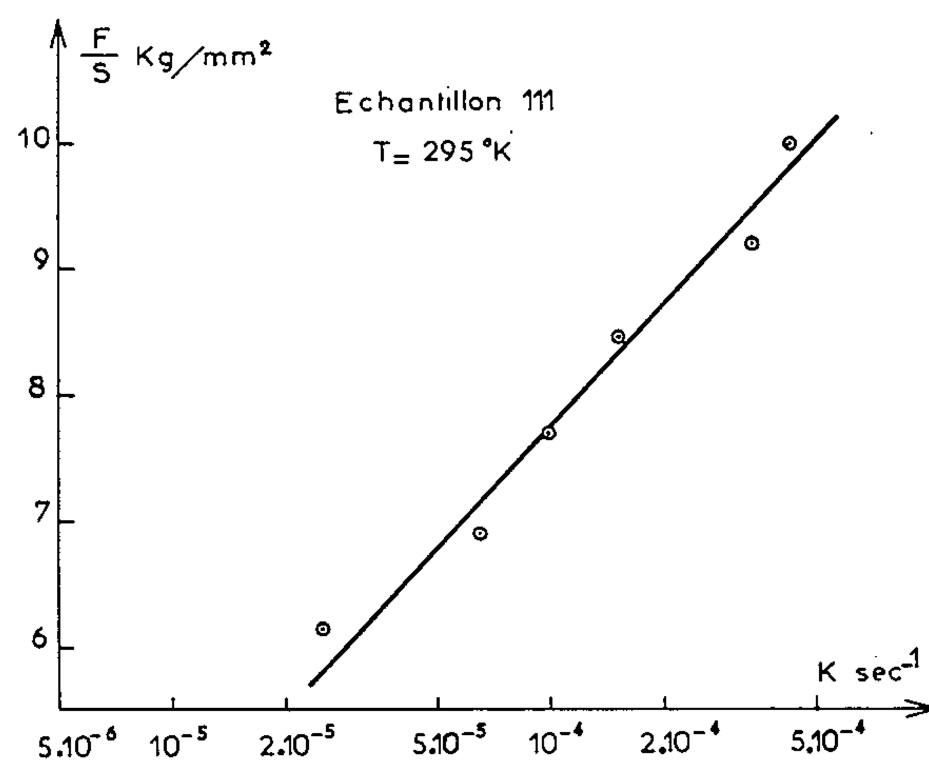


Fig. 3.

zone de fluage obéit à la loi classique : $\varepsilon - \varepsilon_0 = \beta t^{1/3}$. La région de fluage linéaire plus étendue, permet une détermination correcte de la vitesse K :

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = Kt. \qquad (1)$$

Plusieurs expériences à température constante ont montré que K varie avec la tension de cisaillement appliquée σ (tension ramenée au plan de glissement et dans la direction du glissement, soit 0,236 F/s), suivant la relation :

$$K = A\, e^{B\sigma}, \tag{2}$$

où A et B sont des constantes pour une température donnée. La vérification de cette relation apparaît sur la figure 3 en coordonnées semi-logarithmiques. L'équation (2) qui indiquerait du fluage sous tension nulle doit cesser d'être valable pour de faibles charges et ne doit être qu'une approximation d'une fonction plus complexe. Nous avons remarqué que A est une fonction croissante de la température et des mesures effectuées à différentes températures voisines de l'ambiante, sous des charges identiques, nous ont conduits à écrire :

$$K = C\, e^{-\frac{Q}{kT}}, \tag{3}$$

équation vérifiée par la droite de la figure 4.

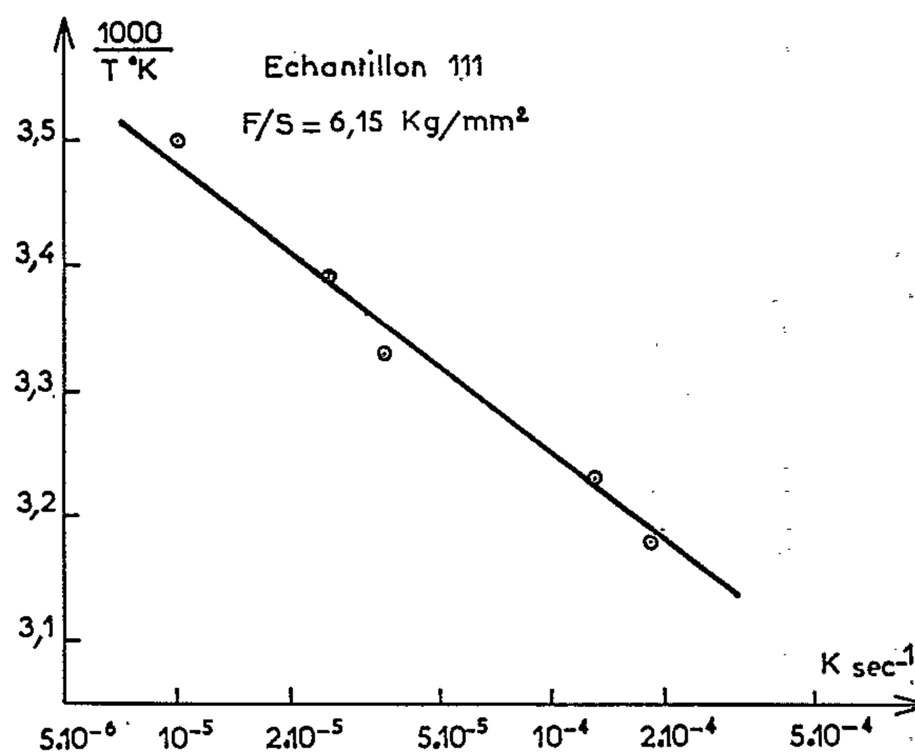


Fig. 4.

Afin de relier les équations (1) et (3), nous supposerons avec Cottrell [(4), (5)] que la chaleur d'activation Q décroît avec la tension appliquée. Si $Q(\sigma_0)$ est la chaleur d'activation correspondant à une tension σ_0, alors pour une valeur σ voisine de σ_0 :

$$Q(\sigma) = Q(\sigma_0) - \nu(\sigma - \sigma_0) + \ldots,$$

où $\nu = -\,dQ/d\sigma$ n'est autre que le volume d'activation (6). En substituant dans (3) il vient

$$K = C\, e^{-\frac{Q(\sigma_0) + \nu\sigma_0}{kT}}\, e^{\frac{\nu\sigma}{kT}}, \tag{4}$$

avec $\nu = BRT$ et $A = C\, e^{-[Q(\sigma_0) + \nu\sigma_0]/kT}$, si l'on considère la formule (2).

Quelques valeurs des paramètres C, Q, v sont reportées dans le tableau ci-dessous :

σ_0 (kg/mm²).	C (s^{-1}).	Q (eV).	v (eV, mm²/kg).
1,3	$1{,}3.10^{10}$	0,9	8.10^{-2}
1,6	4,5 »	0,87	8 »
1,65	7 »	0,86	7,5 »
3,3	2.10^{8}	0,72	8,5 »

Dans un intervalle de tensions de cisaillement comprises entre 0,6 et 4 kg/mm², nous avons observé une variation linéaire de $Q(\sigma)$, les valeurs de v restant constantes dans cet intervalle.

Une chaleur d'activation du fluage linéaire décroissant ainsi avec la tension appliquée indique un déplacement de dislocations par déviation (7), mouvement assez fréquent dans les métaux cubiques centrés où plusieurs plans d'empilement compact se coupent suivant des droites parallèles au glissement (7). Les valeurs mesurées du volume d'activation v sont quantitativement en accord avec cette hypothèse (8). L'application de la théorie des dislocations (9) au fluage linéaire dans ce cas conduit à la relation suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \simeq e^{-\frac{U_d(\sigma)}{kT}}, \tag{5}$$

où U_d, énergie d'activation pour la déviation est égale à $U_0 - B\sigma^2$, avec $B = nb^3/\sigma$, b étant le vecteur de Burgers et n le nombre de dislocations par empilement provoquant l'écrouissage. Nos résultats expérimentaux et la formule (5) conduisent pour $b = 2{,}45$ Å à des valeurs de l'ordre d'une centaine de dislocations par empilement, valeur qui n'apparaît pas déraisonnable (9).

Fluage à 77°K. — Sur la figure 2 sont représentés les points expérimentaux du fluage à 77°K et une courbe d'équation $\varepsilon - \varepsilon_0 = \alpha \operatorname{Log}(\gamma t + 1)$. La chaleur d'activation du phénomène, de l'ordre de 0,2 eV est compatible avec la formation de crans lors du croisement des dislocations mobiles avec les dislocations de la forêt (9).

Les valeurs mesurées de la chaleur d'activation à l'ambiante et à 77°K montrent bien que le mécanisme du mouvement des dislocations est différent à ces deux températures.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley and Sons, New York, Londres, 1958.
(2) R. Conte, B. Dreyfus et L. Weil, *Act. Metal.*, 10, 1962, p. 1125.
(3) E. Brouzet et R. Conte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1089.
(4) A. H. Cottrell et V. Aytekin, *J. Inst. Met.*, 77, 1950, p. 389.
(5) A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press Oxford, 1961.
(6) G. Shoeck, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 499.
(7) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(8) H. Conrad, *J. Metals*, juillet 1964, p. 582.
(9) J. Friedel, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*, B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Contribution à l'étude du frottement intérieur du cuivre O. F. H. C.* Note (*) de MM. **Philippe Boch** et **Jacques de Fouquet**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des mesures d'amortissement effectuées en fonction de l'amplitude maximale de vibration sur des éprouvettes de cuivre O. F. H. C. ont mis en évidence un effet de frottement intérieur du type hystérésis. Les résultats obtenus satisfont partiellement au schéma théorique de Granato et Lücke relatif à l'arrachement des dislocations « épinglées » par des défauts ponctuels.

Les expériences ont été réalisées à la température ambiante au moyen d'un appareil décrit par ailleurs ([1]) sur des éprouvettes de cuivre O. F. H. C. (pureté 99,96 %) vibrant en flexion alternée. La fréquence de vibration a été fixée à 90 Hz, le frottement intérieur Q^{-1} restant sensiblement constant entre 25 et 500 Hz. Q^{-1} a été mesuré à une amplitude variable, caractérisée par l'allongement unitaire maximal ε.

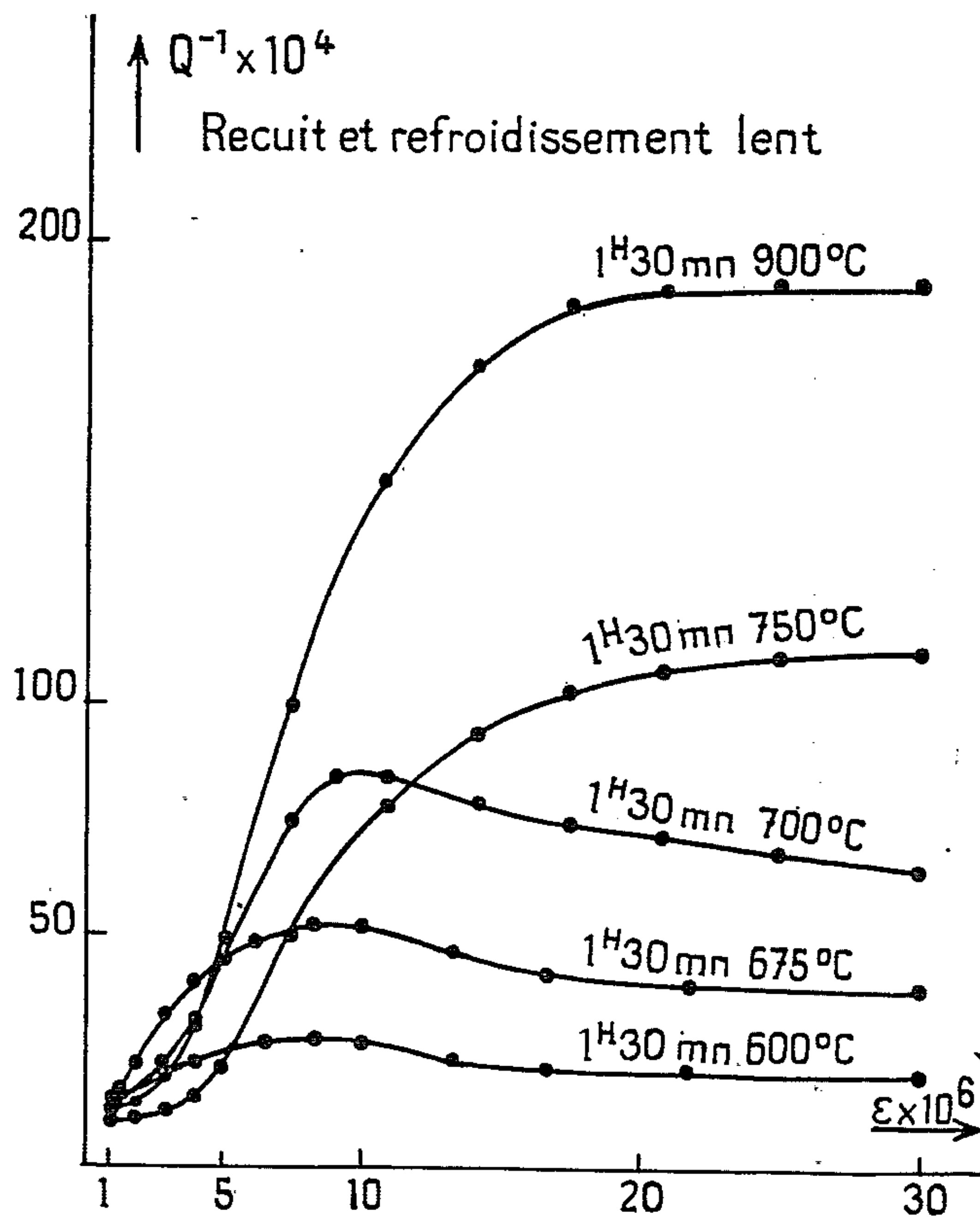


Fig. 1.

1. *État recuit* (*fig.* 1). — Pour des recuits sous vide de 1 h 30 mn à différentes températures $T_R \geq 500°C$, on observe trois cas :

a. $T_R < 675°C$: Q^{-1} croît avec ε jusqu'à un maximum correspondant à un ε voisin de 10^{-5}, puis décroît jusqu'à un palier. A ε donné, Q^{-1} augmente avec T_R.

b. $T_R > 725^\circ C$: Q^{-1} croît d'abord lentement jusqu'à $\varepsilon \simeq 3.10^{-6}$, puis beaucoup plus vite et de façon monotone jusqu'à un palier atteint pour $\varepsilon \simeq 2.10^{-5}$. A ε donné, Q^{-1} augmente encore avec T_R, mais les courbes (*b*) sont situées en dessous des courbes (*a*) pour les faibles amplitudes ($\varepsilon \simeq 10^{-6}$).

c. Des températures de recuit intermédiaires ($675^\circ C \leqq T_R \leqq 725^\circ C$) permettent de passer du cas *a* au cas *b* : à T_R croissantes, l'abscisse et la valeur du maximum augmentent, la partie ascendante de la courbe située avant le maximum devenant plus raide et la décroissance après le maximum moins marquée.

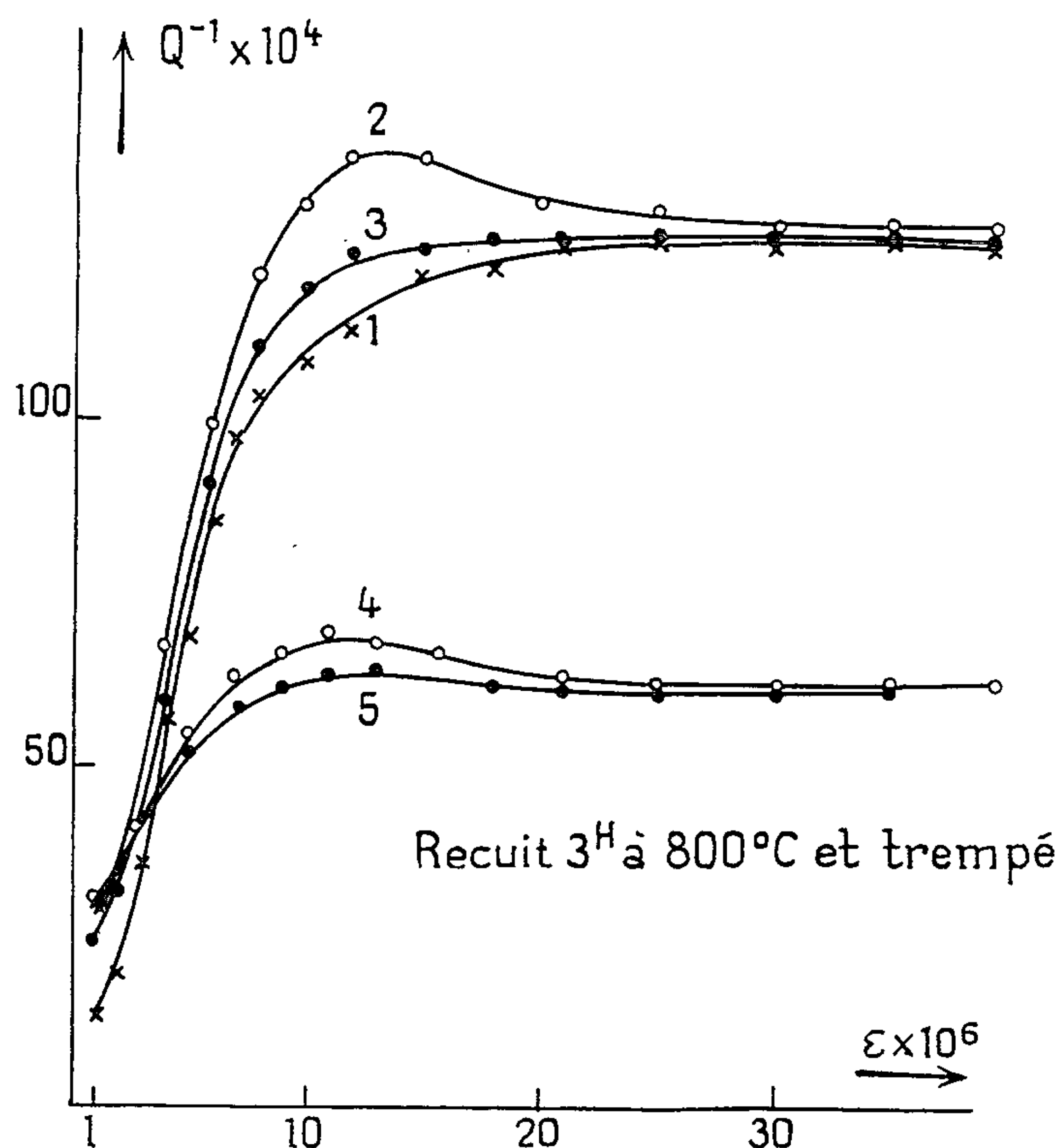


Fig. 2.

(1) Refroidissement lent;
(2) 15 mn après trempe à partir de 300°C;
(3) 25 h après trempe à partir de 300°C;
(4) 15 mn après trempe à partir de 400°C;
(5) 72 h après trempe à partir de 400°C.

2. *État trempé* (*fig.* 2). — Après trempe à partir de températures $T_T \leqq 450^\circ C$, on retrouve sur des éprouvettes donnant à l'état recuit une courbe type (*b*) une variation du type (*a*). Q^{-1} est d'autant plus faible que T_T est plus élevée. L'abscisse du maximum après trempe est celle du début du palier à l'état recuit et ce maximum diminue au cours du temps, disparaissant totalement pour $T_T \leqq 300^\circ C$ (température de recristallisation).

3. *Interprétation des résultats* (*fig.* 3). — Granato et Lücke ([2]), considérant un mécanisme de frottement intérieur dû à l'arrachement des dislocations « épinglées » par des défauts ponctuels, obtiennent la relation

$$Q^{-1} = \frac{C_1}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon}\right). \tag{1}$$

Cette fonction, nulle pour $\varepsilon = 0$, passe par un maximum d'abscisse

$$\varepsilon_M = C_2 \tag{2}$$

et de valeur

$$Q_M^{-1} = \frac{C_1}{eC_2} \tag{3}$$

(toutes les dislocations étant alors libérées), puis décroît vers zéro. La relation (1) étant vérifiée, $Q^{-1}.\varepsilon$ porté en fonction de $1/\varepsilon$ doit donner une droite de pente $-C_2$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}C_1$.

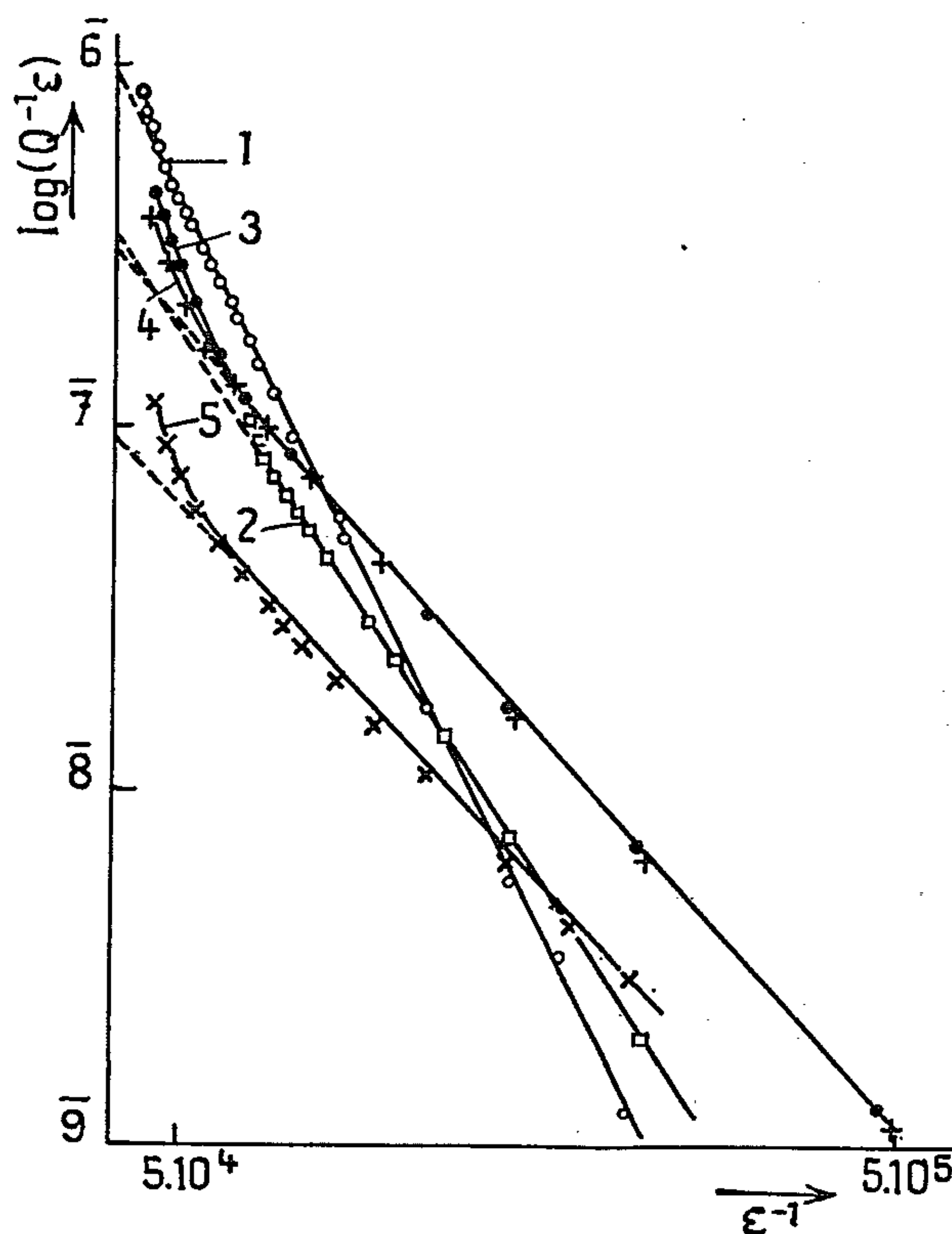


Fig. 3.

(1) Recuit 1 h 30 mn 900°C;
(2) Recuit 1 h 30 mn 700°C;
(3) Recuit 3 h 800°C;
(4) Recuit 3 h 15 mn après trempe à partir de 300°C;
(5) Recuit 3 h 15 mn après trempe à partir de 400°C.

Une telle transformation effectuée sur les résultats précédents en soustrayant de Q^{-1} la valeur extrapolée $Q_0^{-1}(\varepsilon = 0)$ de façon à éliminer les

autres sources de frottement intérieur, donne effectivement des droites jusqu'à $\varepsilon = \varepsilon_c$, abscisse du maximum de Q^{-1} dans le cas *a* ou de l'origine du palier dans le cas *b*. Par ailleurs, ε_c et Q^{-1}_{max} vérifient bien les relations (2) et (3). Pour $\varepsilon > \varepsilon_c$, Q^{-1} reste constant et égal à Q^{-1}_{max} (cas *b*) ou décroît et atteint un palier inférieur à Q^{-1}_{max} (cas *a*) mais ne tend pas vers zéro.

C_1 et C_2 étant exprimées en fonction de Λ, densité des dislocations, et de L_c, distance séparant deux défauts ponctuels situés sur une dislocation, les valeurs obtenues sont en accord avec la décroissance de Λ quand T_R augmente. Par contre, L_c varie peu et de façon non systématique avec T_R. La trempe augmente Λ et ne modifie pas L_c. Pour $T_T = 300°C$, le métal recuit et le métal trempé donnent la même droite de Granato et Lücke pour $\varepsilon < \varepsilon_c$, mais pour $\varepsilon > \varepsilon_c$ la courbe « métal recuit » s'éloigne plus vite du tracé théorique que la courbe « métal trempé ».

Il semble donc que l'écart par rapport à la théorie pour $\varepsilon > \varepsilon_c$ soit dû à la présence des défauts ponctuels en dehors des dislocations, contrairement au schéma de Granato et Lücke qui suppose tous les défauts fixés par les dislocations. Pour un ε assez élevé, il y aurait dans ce cas interaction entre les dislocations mobiles et les défauts en excès ce qui interdirait la chute de Q^{-1}.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) PH. BOCH et J. DE FOUQUET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3957.
(2) A. GRANATO et K. LÜCKE, *J. Appl. Phys.*, 1956, p. 583.

*(Laboratoire de Métallurgie physique,
École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique,
rue Guillaume-VII-le-Troubadour, Poitiers, Vienne.)*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action d'un champ électrique inhomogène sur les macromolécules polaires en solution.* Note (*) de Mme **Ève Marchal**, Mlle **Claude Dufour** et M. **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsqu'une solution diluée de macromolécules polaires est soumise à l'action d'un champ électrique inhomogène, on constate une différence de concentration dans la fraction prélevée dans une région de champ élevé et le reste de la solution.

On sait que la chaîne de poly-L-γ-glutamate de benzyle adopte, dans certains solvants, une structure hélicoïdale due à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires entre groupements CO et NH. Les vecteurs moments permanents élémentaires de ces groupes faisant un angle petit avec l'axe de l'hélice, le moment total μ d'une telle macromolécule doit être très élevé si l'hélice est rigide et doit, de plus, être proportionnel à sa longueur. Cependant, l'un de nous (1) a montré par une étude systématique de l'absorption diélectrique en solution diluée que le moment augmentait beaucoup moins vite que la distance moyenne entre les extrémités de l'hélice, ce qui conduit à admettre que tous les moments ne sont pas orientés dans le mêmes sens, c'est-à-dire qu'il y a un certain nombre d'accidents entraînant une polymérisation « tête à tête ». Si cette hypothèse est exacte et si ces accidents sont placés au hasard, il doit y avoir, à masse donnée, une forte polydispersité des valeurs du moment électrique moléculaire.

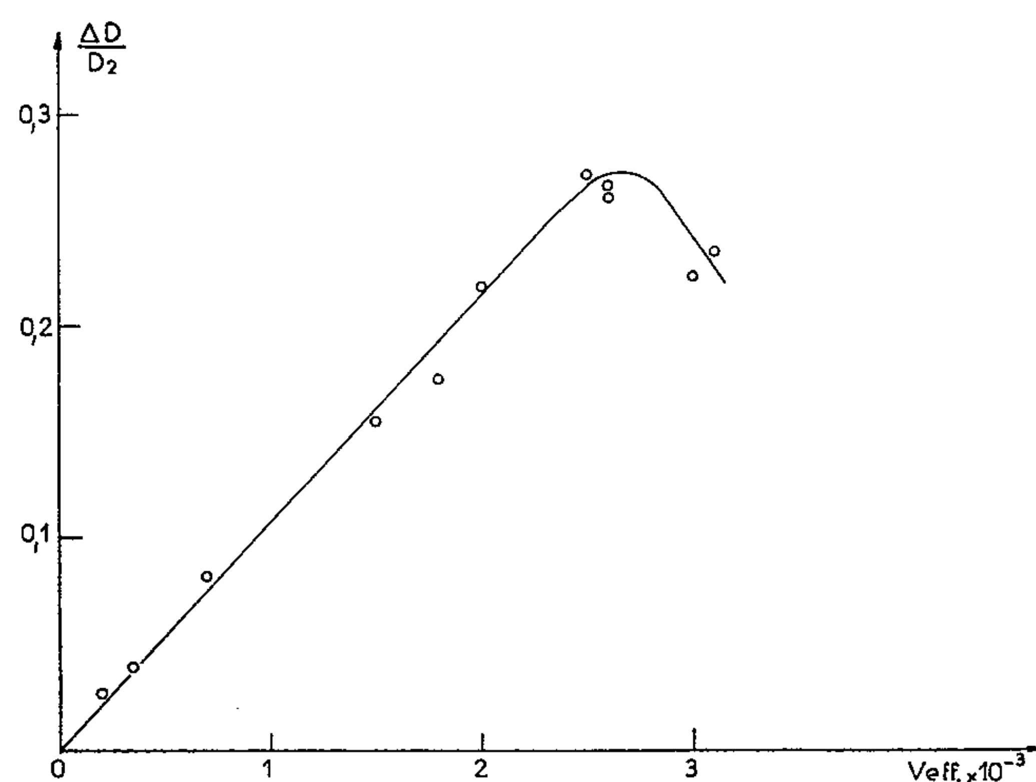
Pour vérifier ce point nous avons essayé de séparer les molécules de poly-L-γ-glutamate de benzyle de polarité différente par « diélectrophorèse » en solution diluée.

En effet, un dipôle (permanent ou induit) placé dans un champ électrique inhomogène est soumis à une force qui tend à le faire migrer vers les régions de champ élevé. Elle est d'autant plus grande que le moment est plus élevé. Les polypeptides en hélice constituent par conséquent un cas particulièrement favorable à la mise en évidence du phénomène. Les effets doivent être plus grands que ceux observés par Debye et coll. (2) en étudiant l'action d'un champ électrique inhomogène sur des macromolécules non polaires. Des travaux similaires ont été effectués par Karagounis (3) qui a pu séparer des molécules polaires comme le nitrobenzène dissoutes dans un solvant non polaire et par Pohl (4) qui a séparé des particules en suspension dans un liquide non polaire.

Montage expérimental. — Après un certain nombre d'essais, nous avons été amenés à réaliser un montage très similaire en son principe à celui de Karagounis. La solution est placée dans un récipient cylindrique en laiton de 2 cm de diamètre jouant le rôle d'électrode. L'autre électrode est constituée par un fil de tungstène de 0,5 mm de diamètre placé à l'intérieur

d'un tube capillaire en verre de diamètre légèrement supérieur et affleurant à son extrémité. L'appareil est entouré d'une gaine à circulation d'eau thermostatée ce qui maintient la solution à température constante. Une pompe permet de prélever très lentement (débit de l'ordre de 2 ml/h) la solution à travers le tube capillaire.

Résultats. — Nous avons étudié l'effet du champ inhomogène sur un échantillon de poly-L-γ-glutamate de benzyle de masse voisine de 100 000 en solution diluée (0,1 % en poids par volume) dans le 1.2-dichloroéthane + 0,5 % formamide. Le formamide est ajouté pour détruire les agrégats de polypeptide. Nous avons vérifié qu'en absence de polymère le formamide ne migre pas dans le champ électrique en comparant sa concentration dans la solution prélevée en présence de champ et dans la solution restant dans la cellule par absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge.



Pour déceler des différences de concentration de polymère dans les deux solutions, nous avons d'une part effectué des extraits secs, d'autre part dosé les groupements benzéniques du polypeptide par absorption ultraviolette à $\lambda = 258$ mμ, ce qui correspond au maximum de la bande. Signalons qu'à cette longueur d'onde le formamide absorbe également. Le poly-L-γ-glutamate de benzyle étant solvaté par cet additif, tout changement de concentration de polymère se traduit par un changement de concentration de formamide dans le même sens par rapport au solvant. Par conséquent, les variations de densité optique observées sont en fait dues aux variations de concentration du polymère et de l'additif. Nous avons néanmoins employé cette méthode rapide pour nos essais qualitatifs.

Nous avons représenté graphiquement le rapport de la différence de densité optique ΔD des deux solutions à la densité optique D_2 de la solution restant dans la cellule après soutirage en fonction de la différence de potentiel alternative appliquée (50 Hz). On observe toujours une concentration de polymère plus faible dans la solution soutirée en présence du champ. Cette différence croît d'abord avec le champ puis passe par un maximum

pour $V_{eff} \sim 2\,600$ V. La diminution de l'effet observé pour des tensions supérieures pourrait être due à l'existence de courants de convexion d'origine thermique.

En opérant avec la tension pour laquelle $\Delta D/D_2$ est maximal nous avons pu montrer en mesurant les concentrations par pesée du polymère desséché que les variations de concentration entre les deux compartiments étaient comprises entre 5 et 8 %. Il semble que ces résultats soient indépendants de la présence de l'additif, c'est-à-dire que les agrégats ne jouent pas, dans ce type d'expérience, de rôle très important.

Pour tous ces essais, le soutirage a été fait dès l'application de la tension. Il semble, en effet, que l'équilibre de concentration soit très vite atteint puisque, à tension égale, le résultat ne dépend pas de la durée de passage du courant antérieure à la mise en route du système de soutirage. Par contre, la vitesse de prélèvement joue un rôle important. Si elle est trop rapide il n'y a pas d'effet mesurable.

Les quelques expériences préliminaires que nous venons de rapporter ici mettent en évidence de façon décisive la migration des molécules dans un champ électrique inhomogène. Il semble surprenant au premier abord que la concentration en polymère soit plus faible dans la fraction prélevée au voisinage de la pointe. On peut l'expliquer en admettant que, durant le prélèvement, les molécules de polymère, au lieu d'être entraînées par le courant de solvant, restent attirées vers l'extrémité du fil, donc du capillaire, ce qui conduit au sens de variation observé.

Nous poursuivons ces expériences en comparant les propriétés des deux fractions ainsi séparées, en particulier la grandeur de leurs moments et leurs masses moléculaires. Si ce procédé s'avère efficace, on peut envisager de l'utiliser pour le fractionnement en composition de copolymères formés d'unités de polarité très différentes.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) E. Marchal, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1964.
(2) P. Debye, P. P. Debye, B. H. Eckstein, W. A. Barber et G. J. Arquette, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 152; A. Prock et G. Mc Conkey, *Ibid.*, 32, 1960, p. 224.
(3) G. Karagounis, *Nature*, 161, 1948, p. 855.
(4) H. A. Pohl, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1182; H. A. Pohl et J. P. Schwar, *Ibid.*, 30, 1959, p. 69.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le domaine d'inflammabilité des mélanges de di-tert-butyl-peroxyde et d'air sous pression réduite.* Note de

Mme **Marie-France Giqueaux-Duval** et MM. **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

On décrit le domaine d'inflammabilité des mélanges de di-tert-butyl-peroxyde et d'air sous pression réduite et la corrélation possible entre la morphologie rencontrée et la mise en évidence d'un produit de la combustion, l'acétone.

La détermination du domaine d'inflammabilité des mélanges de di-tert-butyl-peroxyde (DTBP) et d'air, sous pression réduite et à 60°C, a été effectuée en propagation ascendante dans un tube vertical fermé en pyrex, de 80 cm de longueur et de 4,5 cm de diamètre, par inflammation électrique à l'aide d'une étincelle condensée, entre électrodes de tungstène distantes de 10 mm.

L'observation, effectuée dans l'obscurité totale, permet de caractériser trois régions distinctes du domaine où les flammes présentent des propriétés particulières. Le domaine obtenu (*figure*) donnant la variation de la pression critique d'inflammabilité en fonction de la concentration en peroxyde dans le mélange, comporte trois régions où il nous a été possible de suivre parallèlement l'évolution du type de flamme et l'analyse, au spectrographe infrarouge, des produits de la combustion.

Aux faibles concentrations en peroxyde ($C < 3,25$ %) les flammes sont d'apparence normale : violettes à la limite inférieure, devenant bleues, puis vertes, à 3,25 %.

Dans la deuxième partie (zone hachurée), pour des concentrations en peroxyde comprises entre 3,25 et 4,70 %, il s'établit un régime d'inflammation en deux stades où une première flamme bleue pâle est suivie d'une flamme verte. Dans certains cas la propagation de la deuxième flamme (verte) peut être partielle. Lorsque les deux flammes se propagent à une vitesse voisine on observe un phénomène vibratoire.

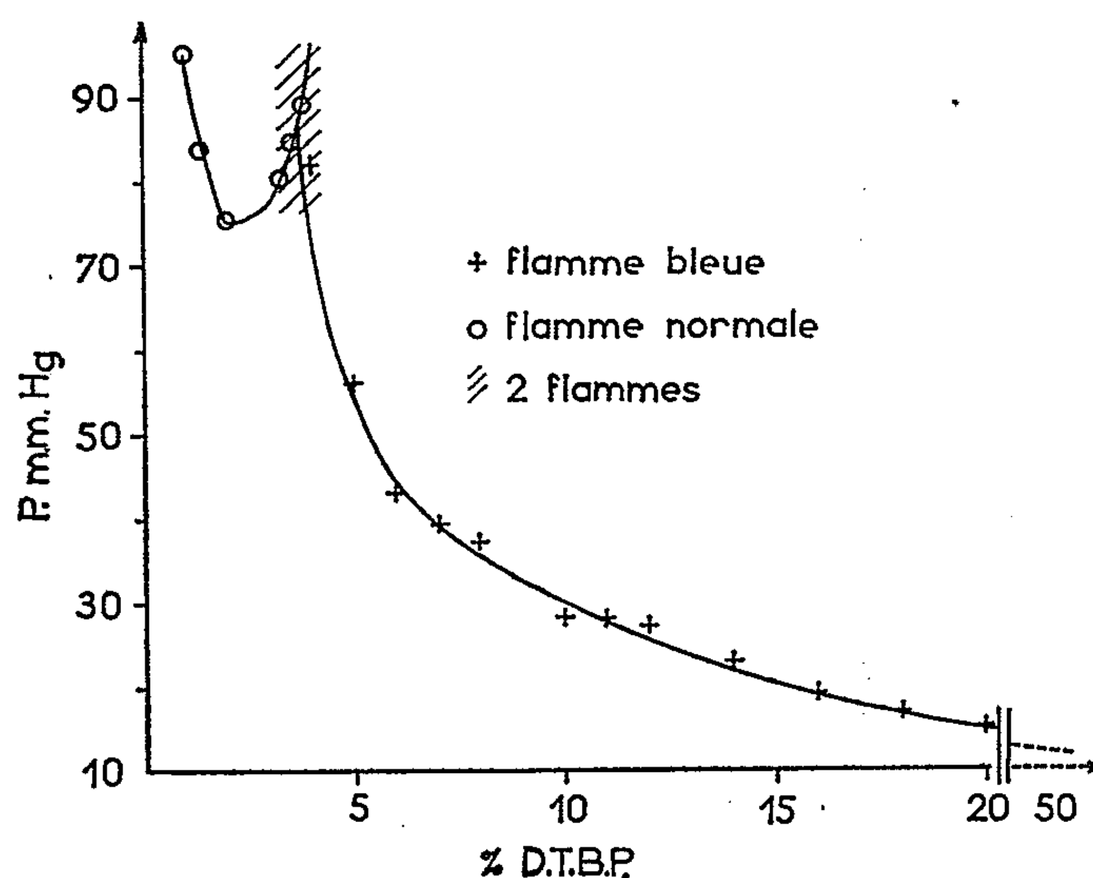
Dans la troisième partie, très étendue, de ce domaine, pour des concentrations supérieures à 5 % et pour des pressions inférieures à 300 mm on n'observe plus que la propagation d'une seule flamme, la flamme bleue, très pâle, lente, semblable à la première flamme du second domaine. Cette flamme présente un certain nombre de caractéristiques particulières qu'il convient de signaler.

Elle peut se propager pour des pressions extrêmement réduites, de l'ordre de 12 mm, les pressions critiques étant d'autant plus réduites que le mélange est plus riche en peroxyde, par conséquent, en défaut d'oxygène.

Elle a dans tous les cas, sous pression réduite, une luminosité très faible, et ne serait pas observable autrement que dans l'obscurité; cette luminosité diminue avec la pression.

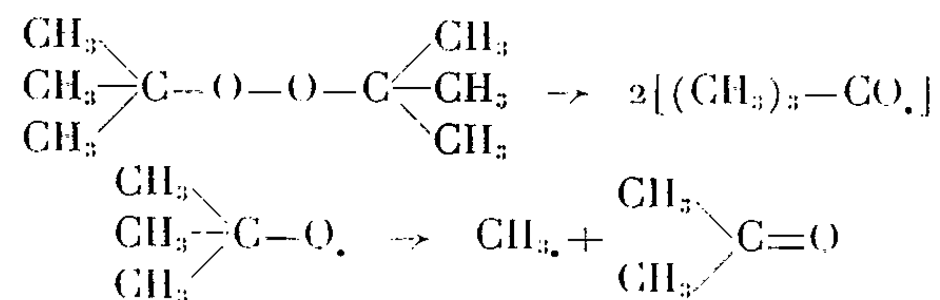
Le rapport de la variation de pression ΔP après le passage de la flamme à la concentration en peroxyde est, aux erreurs d'expérience près, sensiblement constant et égal à 2.

Enfin l'analyse infrarouge, en phase gazeuse, des produits de la combustion de cette flamme, révèle une formation d'acétone dont la concentration est toujours dans un rapport constant égal à 1,8 fois la concentration initiale de peroxyde.



L'étude au spectrographe infrarouge a été effectuée sur l'ensemble des flammes observées. Les résultats obtenus sont significatifs et nous semblent permettre l'établissement d'une corrélation entre l'apparition ou la disparition d'un type de flamme et la présence dans l'analyse des produits de la combustion d'un composé stable déterminé. En particulier, l'acétone est totalement absent des produits dans le premier domaine entre 1 et 3 % de DTBP. Dans la deuxième partie (zone hachurée) elle commence à être mise en évidence et sa concentration semble être liée à la propagation (totale ou partielle) de la deuxième flamme (verte). Elle est d'autant plus élevée que la propagation de la flamme verte est partielle et que la concentration en peroxyde est également elle-même élevée. Dans la troisième partie du domaine (flammes bleues très pâles, se propageant sous très basse pression et dans un domaine étendu de concentration) la quantité d'acétone est nettement plus élevée; elle augmente avec la concentration en peroxyde, le rapport acétone/peroxyde demeurant constant.

La formation d'acétone dans l'oxydation du DTBP résulte de l'acte initial de rupture de la liaison peroxydique ([1]).



On peut penser qu'en défaut relatif d'oxygène, et spécialement à partir de la deuxième partie du domaine, l'acétone formé peut — selon les conditions — être également consommé par combustion donnant lieu à la deuxième flamme observée : la flamme verte. Selon que cette flamme verte se propage plus ou moins totalement la quantité d'acétone résiduel pourra varier; cette flamme se propageant apparemment aux dépens d'une partie de l'acétone qu'elle consomme en brûlant.

Dans la troisième partie du domaine, le défaut d'oxygène augmentant, on assiste à ce qui nous semble être une région de flammes de décomposition ([2]) du peroxyde, flammes qui conduisent quelle que soit la concentration à la transformation, dans un rapport constant, du peroxyde initial en acétone. Il y a lieu de préciser cependant que des expériences effectuées à la même pression sur des mélanges de peroxyde et d'azote n'ont pas donné de flammes laissant penser que bien qu'il puisse s'agir de flammes de décomposition, la présence d'oxygène est nécessaire.

En conclusion, la corrélation entre la variation d'un type de flamme, la morphologie du domaine d'inflammabilité et la variation de la concentration d'un produit de combustion nettement caractérisé (ici l'acétone) nous semble clairement établie. Sans vouloir prendre prématurément parti dans une tentative quelconque de définition des flammes rencontrées (normales, froides, pseudo-froides ou plutôt de décomposition) leur très nette différenciation s'appuyant sur un critère moins subjectif que la seule luminosité ou la filiation (transition flammes froides → flammes de deuxième stade) nous paraît justifier la poursuite des recherches que nous envisageons dans cette voie.

([1]) J. H. RALEY, F. R. RUST et W. E. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 88.
([2]) P. V. RUTLEDGE, *Decompos. Ignit. Org. Peroxides* (*Colloque*, Oxford, 1964, *Combustion and Flame*, 8, n° 1, 1964, p. 77-78.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de l'oxydation du molybdène pulvérulent.*

Note (*) de MM. **Jean Holderic**, **Pierre Barret** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation du molybdène pulvérulent suit comme le tungstène la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux transformée dans un système à symétrie sphérique. Les résultats obtenus et les différentes constantes calculées, sont comparés aux valeurs trouvées antérieurement dans le cas du métal en plaque ou en fil.

Dans le cadre de nos études comparatives sur la cinétique des réactions d'oxydation de métaux pulvérulents et compacts, nous donnons avec le molybdène en poudre un nouvel exemple dans lequel la forme des lois de vitesse, aussi bien que les valeurs caractéristiques de la constante de diffusion et de l'énergie d'activation ne diffèrent que très peu des valeurs qu'on obtient dans le cas de plaques ou de fils.

Nos expériences ont été consacrées à l'étude d'une poudre de molybdène de grande pureté (99,97 %) dont le diamètre des grains déterminé par mesure de surface et microscopie électronique est de l'ordre de 1,5 μ. Les résultats sont comparés à ceux que de nombreux auteurs, notamment Gulbransen et coll. [(1), (2)] ont obtenus sur le métal compact.

Notre méthode expérimentale ne diffère pas de celle que L.-C. Dufour (3) a appliquée à l'étude cinétique de l'oxydation du tungstène pulvérulent à basse température et basse pression. Nous avons opéré sur des masses de métal en poudre de quelques milligrammes. Les échantillons sont étalés en couche très fine et uniforme sur le plateau de 4 cm^2 de surface, de notre thermobalance Mac Bain à enregistrement graphique (7) afin que dans le domaine de température compris entre 380 et 500°C la réaction ne cesse de se dérouler en régime d'attaque uniforme.

Par diffraction électronique et diffraction des rayons X, nous n'avons pu déceler, au cours de la réaction, la formation d'oxydes intermédiaires avant MoO_3 dont la sublimation est négligeable dans nos conditions expérimentales.

Dans le cas de l'oxydation du molybdène en plaques, les courbes qui représentent l'avancement de la réaction dans le domaine où n'intervient pas la sublimation du trioxyde, sont exprimées par la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux pour une symétrie plane (2) $\Delta W^2 = Kt + \text{Cte}$ (ΔW, variation de masse de l'échantillon). L'énergie d'activation correspondant à ce mécanisme est élevée : $E = 36,5$ kcal.

Ces résultats laissent supposer :

1° que la couche d'oxyde est protectrice. Le coefficient d'expansion Δ est en effet supérieur à 1 ($\Delta = 3,27$);

2° que la diffusion à travers la couche d'oxyde est régulatrice, les réactions interfaciales étant beaucoup plus rapides;

3° que cette diffusion s'effectue par un cheminement simultané et de sens contraire des ions O^{2-} et des cations Mo^{6+} à la faveur des défauts de réseau. La valeur élevée de l'énergie d'activation permet d'écarter l'hypothèse d'une diffusion moléculaire de l'oxygène dans une couche microporeuse.

En admettant que les mêmes hypothèses restent valables dans le cas de la poudre étudiée, on peut appliquer la loi de Fick en régime permanent dans le cas d'une symétrie sphérique (5). Ceci suppose l'égalité statistique des dimensions des grains dans toutes les directions sans qu'aucune ne soit privilégiée [(3), (4), (6)].

Les courbes d'avancement de la réaction (*fig.* 1) sont bien transformées

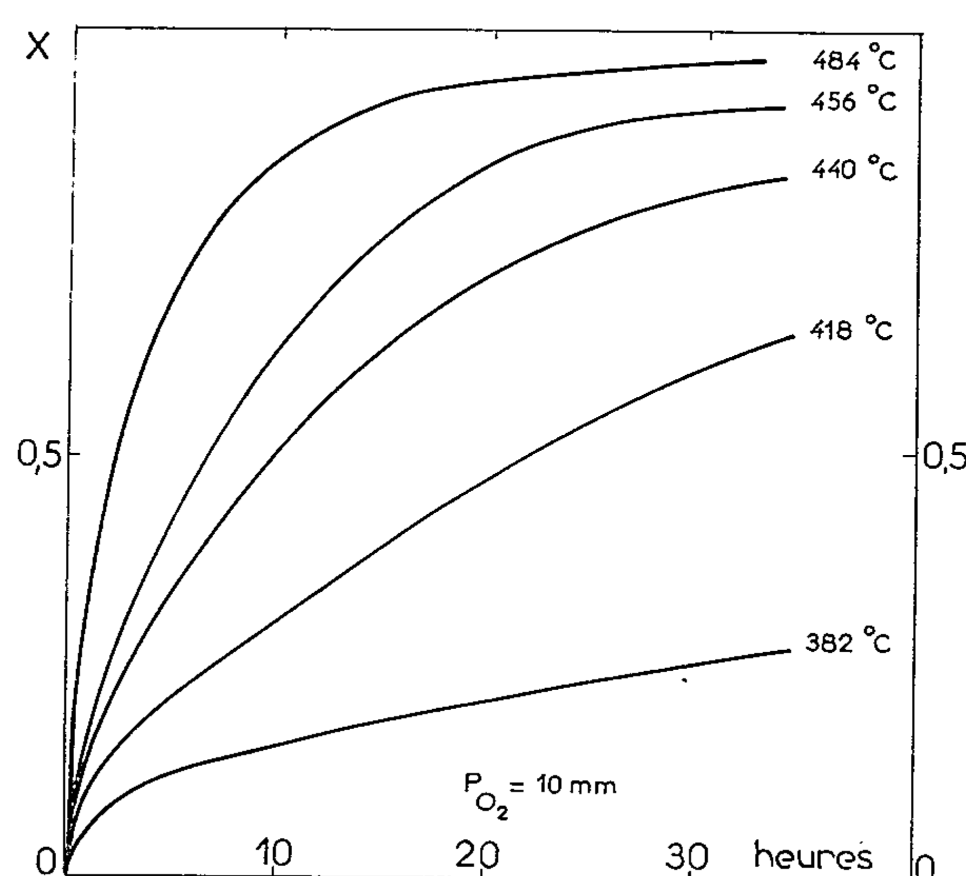


Fig. 1.

en un faisceau de droites par l'expression (*fig.* 2) :

$$F_x = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - x)^{\frac{2}{3}} - \frac{[1 + x(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} = \frac{2 k_D A}{\nu \rho r_0^2} t,$$

où Δ, x, A, ρ, r_0, sont respectivement : le coefficient d'expansion, le degré d'avancement exprimé par le rapport du nombre d'équivalent de métal consommé au nombre d'équivalent primitif, la masse atomique du molybdène, sa masse volumique et le rayon initial des sphérules métalliques; ν représente le nombre d'équivalents de molybdène par mole d'oxyde formé.

La valeur de l'énergie d'activation E_1 obtenue à partir des logarithmes des pentes de la fonction $F_x = kt$ est égale à celle E_2 obtenue à partir des courbes $x = f(t)$ à degré d'avancement déterminé $E_1 = E_2 = 33,5$ kcal $\pm$ 0,5.

Il semble donc, comme cela s'est déjà vérifié pour le tungstène ([4]) que l'énergie d'activation est systématiquement un peu plus faible dans le cas de la poudre que dans celui du métal compact : $\Delta E = -3$ kcal.

A partir de la pente des transformées linéaires $F_x = Kt$ et connaissant les valeurs des coefficients qui interviennent dans cette expression, il est possible de déterminer la constante k_D ou constante rationnelle de Wagner ([1]) à différentes températures. Nous avons indiqué dans le tableau suivant les valeurs obtenues entre 380 et 500°C. A titre de comparaison figurent également les valeurs de k_D tirées des mesures de Gulbransen aux mêmes températures.

	Nos résultats ($k_D.10^{16}$).	Gulbransen ($k_D.10^{16}$).
380°C	4,1	2,9
400 »	8	8,7
425 »	27,5	21
450 »	65	58

Nous constatons que l'accord est très satisfaisant.

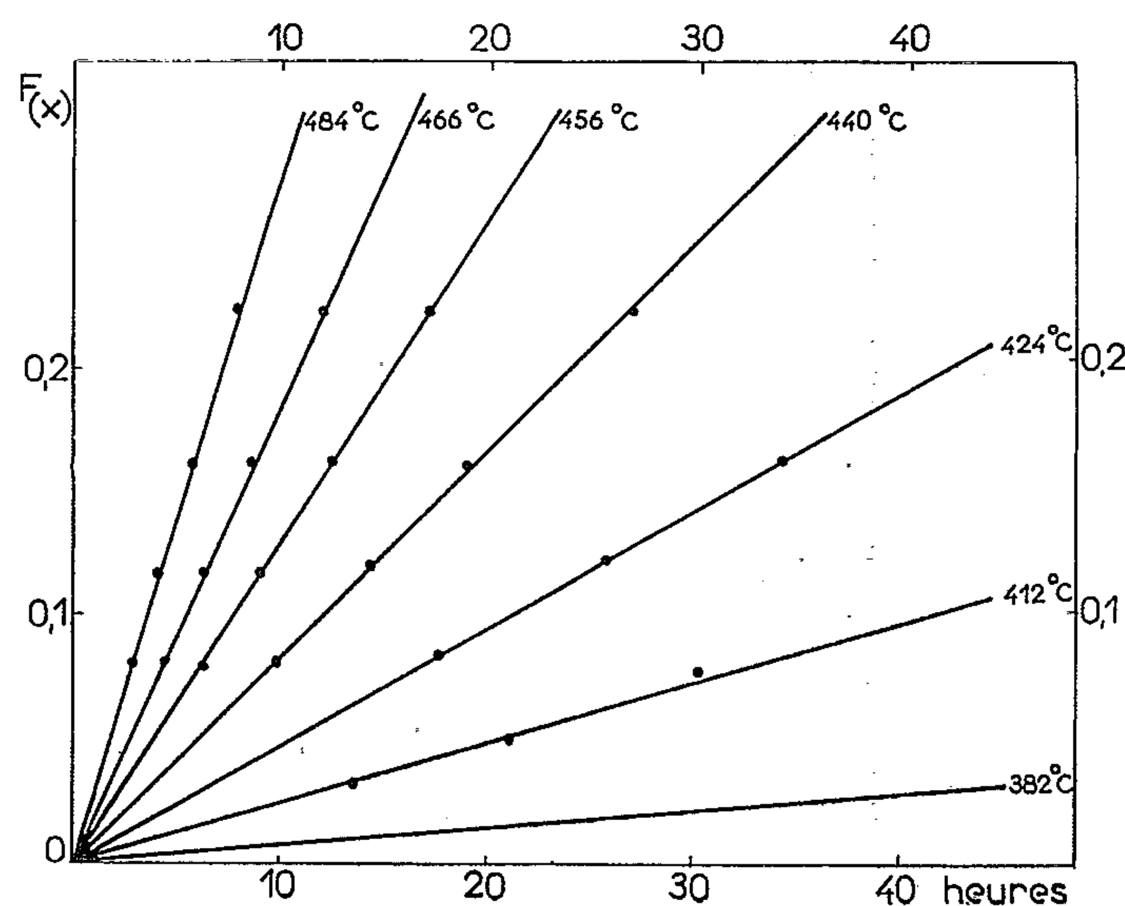


Fig. 2.

En conclusion, il paraît donc intéressant de remarquer que la cinétique des réactions d'oxydation sur des métaux pulvérulents est comparable à celle obtenue sur les métaux en plaque ou en fil à condition toutefois d'opérer dans des conditions expérimentales rigoureusement définies. L'augmentation considérable de l'aire de l'interface réactionnelle et aussi des défauts superficiels n'aurait donc pas une influence importante sur la cinétique de formation d'une couche épaisse d'oxyde même si, comme c'est le cas pour une poudre, la masse métallique est totalement transformée.

(*) Séance du 26 avril 1965.
(1) E. A. GULBRANSEN, *Trans. Elect. Chem. Soc.*, 1947, p. 431.
(2) E. A. GULBRANSEN, *W. B. Wysong Metals Tech. A. I. M. E.*, n° 2226, 1947.
(3) P. BARRET et L.-C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1516.
(4) L.-C. DUFOUR, *Thèse*, Dijon, 1965.
(5) G. VALENSI, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 309.
(6) J.-C. COLSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3261.
(7) P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

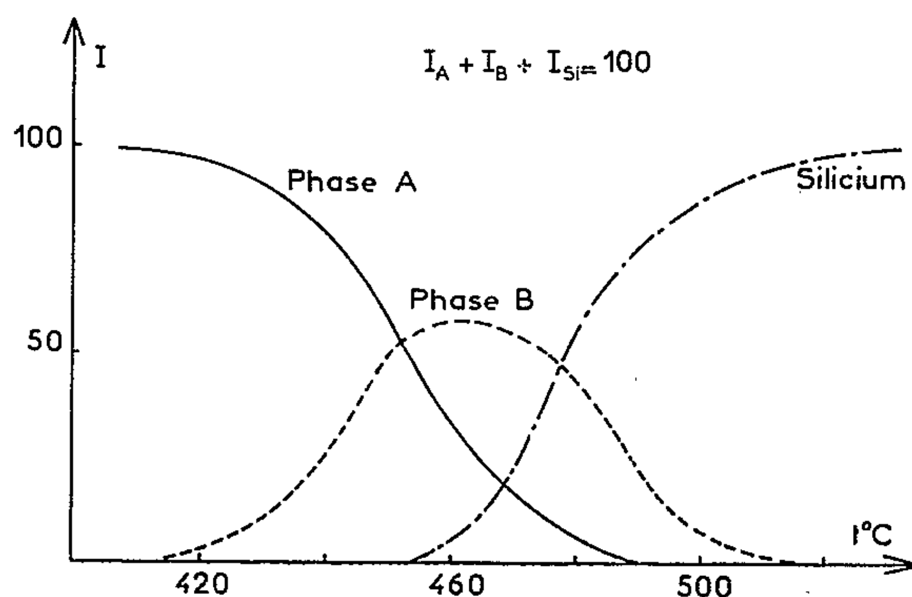
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouvelles phases du système silicium-sodium.* Note (*) de MM. **Christian Cros**, **Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Paul Pascal.

Par dégradation thermique sous vide ou sous argon, le siliciure de sodium NaSi donne naissance à deux phases inédites de formules $NaSi_6$ et Na_xSi ($x \leq 0{,}08$) qui ont été isolées. Leur stabilité thermique et leurs caractères cristallographiques ont été précisés. Na_xSi peut être considéré comme une solution solide d'insertion dans une nouvelle variété allotropique du silicium. Leur très faible réactivité chimique contraste avec le caractère fortement réducteur de NaSi.

Le siliciure de sodium NaSi a été préparé pour la première fois par E. Hohmann en 1948, par synthèse directe en tube scellé métallique à 700°C ([1]). Selon cet auteur, la dégradation thermique sous vide de NaSi mène directement au silicium, sans formation de phases intermédiaires. Ce résultat distinguait NaSi de KSi, RbSi, CsSi, pour lesquels Hohmann mettait en évidence l'apparition de phases moins riches en alcalin, de formule MSi_8; R. Schäfer et W. Klemm devaient en 1961 leur attribuer les compositions KSi_6, $RbSi_6$ et $CsSi_8$ ([2]).

Nous avons repris le travail de Hohmann en effectuant deux séries de dégradations isothermes de NaSi dans le plus large domaine de température possible, l'une sous argon sec et l'autre sous vide secondaire (10^{-5} torr).

La décomposition thermique de NaSi *sous argon* débute à 410°C. Elle est terminée à cette température après 200 h de chauffe; à NaSi s'est substituée une phase inédite A. Les pyrolyses isothermes menées de 430 à 455°C donnent naissance simultanément à une phase B plus pauvre en sodium, le mélange final A + B obtenu est d'autant plus riche en B que la température est plus élevée.



Le silicium accompagne A et B à partir de 455°C. Au-delà de 520°C NaSi se décompose directement en silicium. La figure donne les proportions relatives de A, B et Si déterminées à partir des spectres de poudre dans les divers produits de dégradation obtenus.

Une étude analytique chimique et pondérale (sodium volatil à haute température) permet d'attribuer à A la formule $NaSi_6$.

$NaSi_6$ n'apparaît pas lors de la dégradation thermique de NaSi *sous vide secondaire*. Celle-ci mène exclusivement de 330 à 460°C à la phase B précédente. De 460 à 530°C, B coexiste dans le résidu obtenu avec le silicium; au-delà de 530°C le silicium est la seule phase présente.

La phase B est non stœchiométrique, elle est d'autant plus pauvre en sodium que sa température de préparation est plus élevée. L'étude analytique permet de lui attribuer, en l'absence d'autres phases, les compositions limites $Na_{0,08}Si$ et $Na_{0,02}Si$.

Le tableau I résume les résultats analytiques obtenus.

TABLEAU I.

Phase.	Dosage chimique.		Dosage pondéral.		$\frac{Na}{Si}$.	Formule.
	Na %.	Si %.	Na %.	Si %.		
A	11,4	88,2	12,2	87,8	0,169	$NaSi_6$
$B_{340°}$	5,8	93,1	6,3	93,7	0,081	$Na_{0,08}Si$
$B_{380°}$	–	–	5,6	94,4	0,0715	$Na_{0,07}Si$
$B_{450°}$	1,8	97,9	1,6	98,4	0,020	$Na_{0,02}Si$

Les deux phases sont de couleur voisine, $NaSi_6$ étant gris bleuté et Na_xSi gris noir. Elles sont parfaitement cristallisées. Les spectres Debye-Scherrer obtenus possèdent un grand nombre de raies.

Toutes les raies observées de $NaSi_6$ ont pu être indexées dans le système cubique simple ($a = 10,19 \pm 0,02$ Å). La densité mesurée dans l'orthophtalate de diéthyle est égale à 2,27, valeur qui correspond à huit motifs $NaSi_6$ par maille ($d_{calc} = 2,38$) (tableau II).

La totalité des raies de Na_xSi a pu être indexée dans le système cubique à faces centrées. Les indices des plans observés satisfont à toutes les conditions du groupe spatial $F\,d\,3\,m$, O_h^7, qui est précisément celui du silicium. On n'observe aucune variation du paramètre $a = 14,62 \pm 0,02$ Å en fonction de x, les intensités de certaines des raies observées variant par contre sensiblement avec la composition (tableau III).

La densité diminue avec x ($d = 2,115$ pour $x = 0,08$; $d = 2,036$ pour $x = 0,02$), remarque qui implique un départ de sodium avec formation de lacunes. Les valeurs obtenues correspondent à 132 motifs par maille.

La comparaison des raies dont l'intensité varie avec la composition et des raies d'intensité constante, permet de préciser par extrapolation les compositions de Na_xSi obtenu mélangé au silicium au-dessus de 460°C. L'extrapolation montre que lorsque Na_xSi est préparé à température suffisamment élevée, x devient voisin de zéro, sans que cette limite puisse toutefois être rigoureusement précisée. Ce résultat n'est pas sans intérêt : il implique l'existence avec un très faible taux de dopage en sodium d'une nouvelle variété allotropique du silicium. Cette variété dans laquelle le silicium possède un volume atomique moyen particulièrement élevé (23,7 $Å^3$ au lieu de 20,0 $Å^3$) possède une structure beaucoup moins compacte que

TABLEAU II.

$d_{(hkl)}$.	$\frac{I}{I_0}$.	h, k, l.
7,13	7	1 1 0
5,06	4	2 0 0
4,53	25	2 1 0
4,137	12	2 1 1
3,211	3,5	3 1 0
2,928	32	2 2 2
2,813	35	3 2 0
2,712	100	3 2 1
2,540	8	4 0 0
2,463	22	4 1 0
2,395	15	4 1 1 3 3 0
2,273	2	4 2 0
2,218	12	4 2 1
2,196	4	3 3 2
2,074	1	4 2 2
2,034	3	5 0 0 4 3 0
1,993	1,5	5 1 0 4 3 1
1,898	7	5 2 0 4 3 2
1,745	50	5 3 0 4 3 3
1,718	15	5 3 1
1,696	18	6 0 0
1,672	4	6 1 0
1,651	38	6 1 1 5 3 2
1,609	8	6 3 0
1,589	6	6 2 1
1,515	1	6 3 0
1,499	1	6 3 1
1,469	1	4 4 4
1,440	1	7 1 0 4 4 3

$d_{(hkl)}$.	$\frac{I}{I_0}$.
1,386	3
1,337	2
1,303	2
1,293	4
1,254	2
1,236	5
1,226	2
1,217	3
1,200	4
1,194	5
1,139	2
1,0799	1
1,0744	1
0,9999	1
0,9897	1
0,9506	1
0,9127	1
0,8941	2
0,8875	2
0,8807	8
0,8615	2
0,8134	1
0,8114	1
0,8038	6
0,8014	6
0,7965	8
0,7917	8
0,7820	2
0,7756	10

celle de la variété normale. On peut admettre que les atomes de silicium y constituent des groupements, entre lesquels existent des sites vacants qu'occupent partiellement les atomes de sodium.

$NaSi_6$ est stable thermiquement jusqu'à 520°C, Na_xSi jusqu'à 530°C.

Au contraire de NaSi, qui est extrêmement hygroscopique et même pyrophorique à l'état pulvérulent, les deux nouvelles phases sont très peu réactives. Leurs propriétés chimiques sont analogues à celles du silicium; les acides forts, même en solution très concentrée, sont sans action, à l'exception de l'acide fluorhydrique; les solutions alcalines les dissolvent.

TABLEAU III.

$d_{(hkl)}$	h, k, l.	I(Na_{008}Si).	I($Na_{0,07}$Si).	I($Na_{0,02}$Si).	$d_{(hkl)}$	I($Na_{0,07}$Si).
8,460.....	1 1 1	5	10	17	1,4715.....	3
5,154.....	2 2 0	16	30	35	1,4132.....	5
4,396.....	3 1 1	40	51	78	1,3655.....	6
4,210.....	2 2 2	35	45	51	1,3365.....	5
3,640.....	4 0 0	20	24	23	1,2761.....	5
3,348.....	3 3 1	16	16	15	1,2542.....	7
2,980.....	4 2 2	25	26	21	1,2404.....	5
2,811.....	5 1 1	66	65	63	1,2193.....	8
2,583.....	4 4 0	25	24	22	1,1866.....	6
2,468.....	5 3 1	60	67	78	1,1752.....	4
2,309.....	6 2 0	8	9	16	1,1173.....	8
2,228.....	5 3 3	8	8	10	1,0671.....	5
2,047.....	7 1 1	8	8	8	1,0560.....	3
1,903.....	7 3 1	9	11	15	1,0340.....	7
1,786.....	7 3 3	34	34	36	1,0062.....	2
1,723.....	8 2 2	100	100	100	0,9957.....	2
1,687.....	7 5 1	34	34	34	0,9542.....	3
1,631.....	8 4 0	5	5	5	0,9012.....	4
1,606.....	7 5 3	26	27	29	0,8959.....	4

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) E. HOHMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 113.
(2) R. SCHÄFER und W. KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 312, 1961, p. 214.

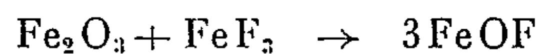
(*Service de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyfluorure ferrique* FeOF. *Les solutions solides de composition* FeO_xF_{2-x}. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller, Josik Portier, Joseph Cadiou** et **Robert de Pape**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxyfluorure ferrique FeOF a été préparé par action du fluorure FeF_3 sur l'oxyde $Fe_2O_3\alpha$. Le nouveau composé cristallise dans le système rutile avec les paramètres $a = 4{,}647 \pm 0{,}005$ Å et $c = 3{,}048 \pm 0{,}009$ Å. FeOF donne, avec le fluorure ferreux FeF_2, des cristaux mixtes avec lacune de miscibilité de formule FeO_xF_{2-x}.

L'oxychlorure FeOCl a été préparé pour la première fois par Stirneman par action du chlorure ferrique sur l'oxyde Fe_2O_3 en tube scellé (1). Sa structure de type feuilleté a été déterminée par Goldsztaub (2); ses propriétés chimiques, en particulier sa sensibilité à l'hydrolyse et à l'ammoniolyse, ont été étudiées par P. Hagenmuller, J. Rouxel et J. Portier (3).

Un oxyfluorure FeOF s'obtient par action du fluorure ferrique sur l'oxyde $Fe_2O_3\alpha$ en creuset de platine sous pression d'une atmosphère d'oxygène :



$$Fe_2O_3 + FeF_3 \rightarrow 3\,FeOF$$

La réaction, qui débute à 800°C, est complète à 950°C. Elle donne naissance à de petits cristaux noirs, dont l'analyse chimique permet de vérifier la composition :

	% exp.	% théor.
Fe	61,5	61,47
F	21,0	20,91
O	17,5	17,62

Très stable à la chaleur l'oxyfluorure ferrique ne se décompose qu'à 1000°C en redonnant naissance à $Fe_2O_3\alpha$ et à FeF_3. L'eau et l'ammoniac liquide sont sans action sur lui, seuls les acides concentrés le dissolvent.

L'examen du spectre Debye-Scherrer de FeOF montre que sa structure est de type rutile. L'indexation des raies permet de déterminer ses paramètres : $a = 4{,}647 \pm 0{,}005$ Å; $c = 3{,}048 \pm 0{,}009$ Å (tableau I). La densité mesurée ($d = 4{,}53$) confirme l'existence de deux motifs FeOF par maille ($d_{\text{calc}} = 4{,}58$).

La différence de structure entre FeOF et FeOCl, dont le réseau cristallin est constitué par une alternance de couches parallèles fer-oxygène et chlore, explique la plus grande stabilité thermique de FeOF et sa relative inertie chimique.

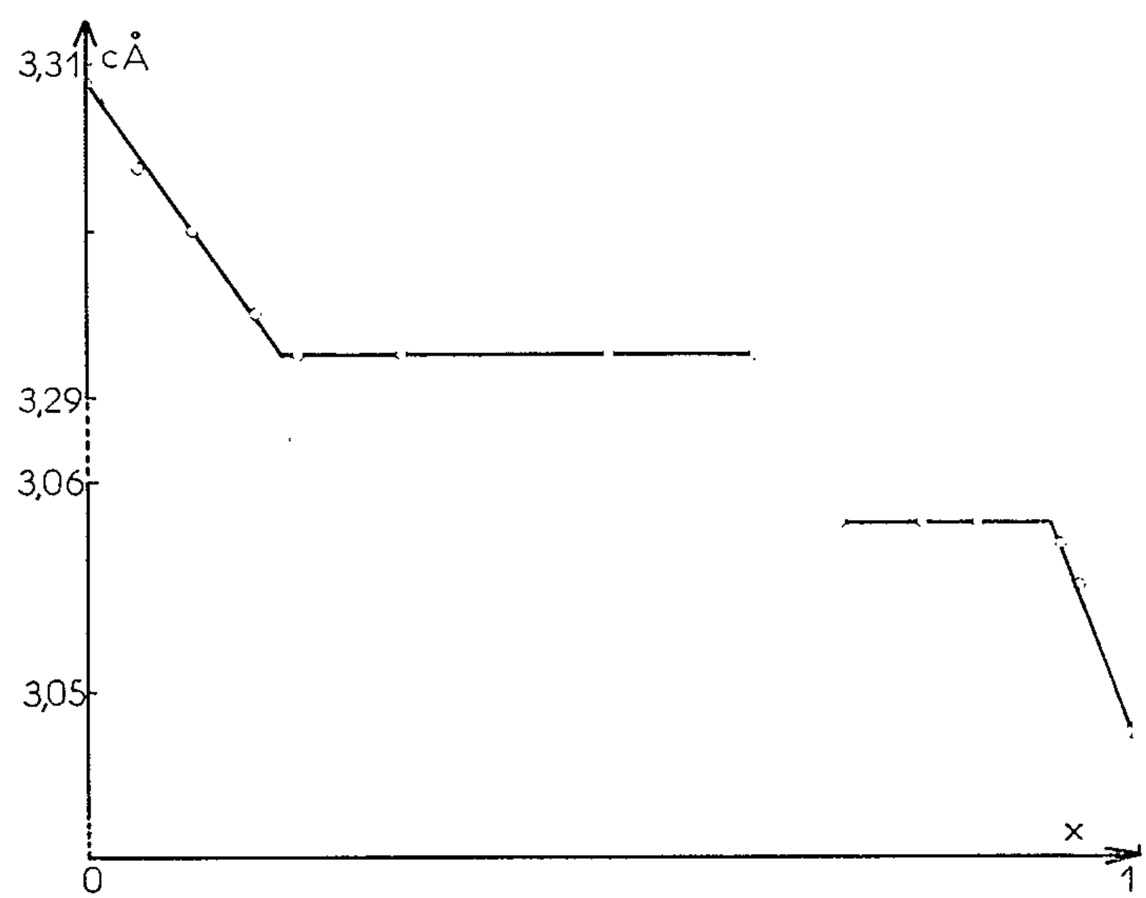
Le fluorure ferreux FeF_2 est également de type rutile ($a = 4{,}697$ Å; $c = 3{,}309$ Å) (4). Mais alors que les paramètres a sont voisins, la valeur de c est nettement plus faible pour FeOF. La différence d'écarts s'explique

TABLEAU I.

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.
3.29	3,286	1 1 0	80	1.273	1,275	2 0 2	10
2.548	2.549	1 0 1	80	1,228	1,229	2 1 2	10
2,328	2,324	2 0 0	15	1.187	1,188	3 2 1	20
2,239	2.235	1 1 1	45	1.162	1.162	4 0 0	10
2.075	2.077	2 1 0	15	1.126	1,126	4 1 0	5
1,716	1.717	2 1 1	100	1.117	1,118	2 2 2	40
1.642	1.643	2 2 0	30	1.095	1,095	3 3 0	30
1,523	1.525	0 0 2	20	1.057	1.057	4 1 1	85
1,466	1,468	3 1 0	15	1.039	1,039	4 2 0	10
1,383	1.381	3 0 1	60	0.993	0.993	1 0 3	30
1.322	1.323	3 1 1	5	0.985	0.985	3 2 2	15

par la substitution des ions Fe^{3+} aux ions Fe^{2+} dans les plans (h o o), substitution à laquelle correspond une diminution sensible du rayon ionique du fer (0,83 Å au lieu de 0,67 Å); dans les plans (o o l), ce phénomène est largement compensé par le remplacement de la moitié des ions fluor par des ions oxygène de charge plus élevée.

Le système FeF_2-FeOF a été étudié à 950°C. Des cristaux mixtes de formule FeO_xF_{2-x}, dans lesquels le fer trivalent se substitue progressivement au fer divalent, ont été mis en évidence par voie radiocristallographique; la figure donne la variation du paramètre c en fonction de x.



Une lacune de miscibilité apparaît pour $0,18 < x < 0,92$. Le domaine relativement restreint des solutions solides obtenues ($0 < x < 0,18$ et $0,92 < x < 1$) se justifie au moins partiellement par la différence des rayons ioniques de Fe^{2+} et Fe^{3+}. Un tel phénomène avait déjà été mis en évidence par R. de Pape dans une Note récente sur le système de bronzes fluorés K_xFeF_3 ($0 < x < 1$) dans lequel apparaissaient plusieurs domaines

monophasés malgré la proximité des structures des composés limites FeF_3 et $KFeF_3$ [5].

Les solutions solides FeO_xF_{2-x} ne sont pas conductrices; les résistivités mesurées sur des poudres sont au moins égales à $10^{10}\,\Omega.\text{cm}$.

Ce travail est actuellement étendu à d'autres oxyfluorures trivalents et à des composés d'addition avec divers fluorures ou oxydes.

(*) Séance du 21 avril 1965.

[1] E. STIRNEMAN, *Neues jachbruch Mine. Beilagebd*, 52, 1925, p. 536.
[2] S. GOLDSZTAUB, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 58, 1935, p. 49.
[3] P. HAGENMULLER, J. ROUXEL et J. PORTIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2000.
[4] J. W. STOUT et J. W. REED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5279.
[5] R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des variations du paramètre cristallin avec la composition des solutions solides entre protoxydes de fer et de manganèse à* 1050°C. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bocquet, Walter Dornelas** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié la variation du paramètre cristallin des protoxydes mixtes FeO-MnO en fonction de la concentration en MnO et de l'écart à la stœchiométrie. Nous proposons une limite du domaine des protoxydes riches en métal. Les protoxydes mixtes d'écart à la stœchiométrie fixé suivent la loi de Végard.

Le domaine d'existence du protoxyde de fer à 1050°C s'étend entre les compositions limites $Fe_{0,88}O$ et $Fe_{0,95}O$ (1). Le remplacement progressif des atomes de fer par des atomes de manganèse modifie considérablement l'étendue de ce domaine. Nous nous proposons de retrouver par des mesures paramétriques la limite du domaine du protoxyde mixte de fer et de manganèse, riche en métal.

Les protoxydes mixtes représentés par $(Fe_a Mn_{1-a})_x O$ sont préparés par frittage sous pression d'un mélange homogénéisé des poudres Fe, Fe_2O_3 et MnO en proportions déterminées. Le protoxyde MnO est obtenu par décomposition thermique à 1000°C de l'oxalate de manganèse dans une nacelle de nickel et sous courant d'argon purifié. La décomposition est rapide; on obtient le protoxyde de couleur verte caractéristique.

Le frittage est opéré sous une pression de 500 kg/cm² à 1050°C, sous vide. Le chauffage est réalisé par le couplage sur le moule en fer d'un enroulement inducteur à haute fréquence, ce qui permet une montée rapide en température (de l'ordre de 5 mn). La durée du frittage est de 2 h.

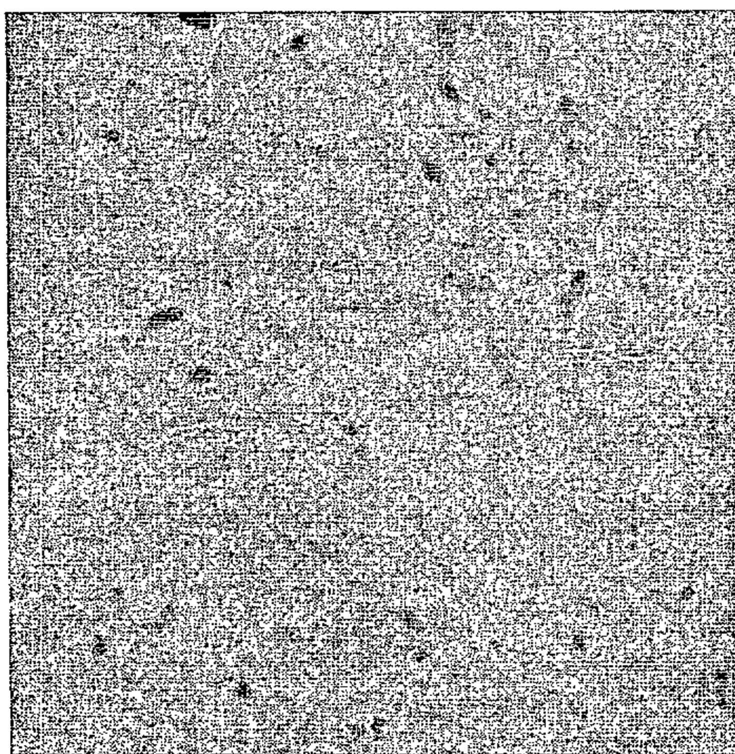


Fig. 1.

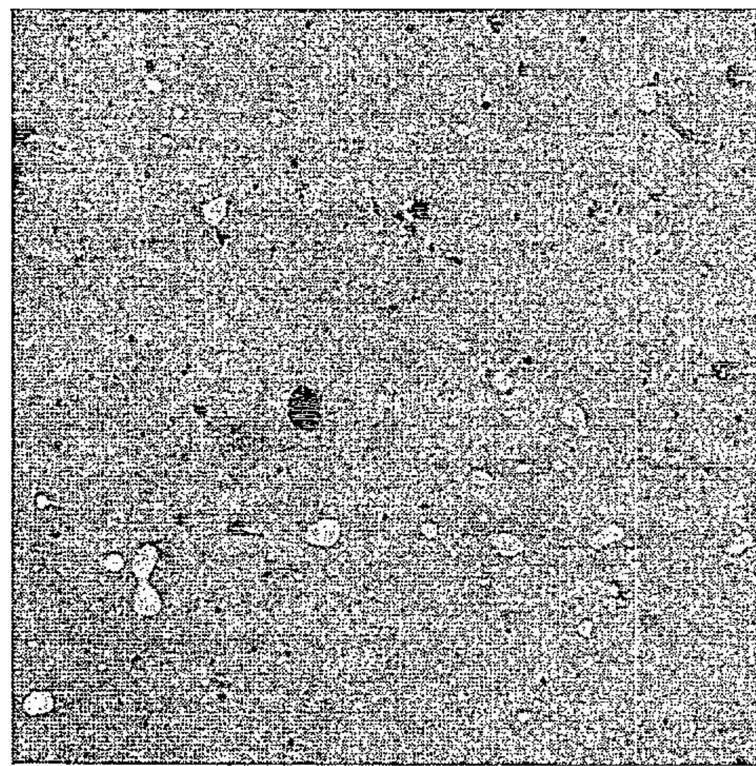


Fig. 2.

Fig. 1. — Protoxyde $(Fe_{0,70} Mn_{0,30})_{0,98} O$ sans trace métallique. (G × 1000.)

Fig. 2. — Protoxyde $(Fe_{0,70} Mn_{0,30})_{1,00} O$ présentant des précipités de métal. (G × 1000.)

Le paramètre cristallin est mesuré au diffractomètre X ou par la méthode de Debye et Scherrer en retour avec étalon NaCl, dans une chambre inspirée de la chambre de Graf ([2]). L'erreur calculée est de 6/10 000[e] d'angström.

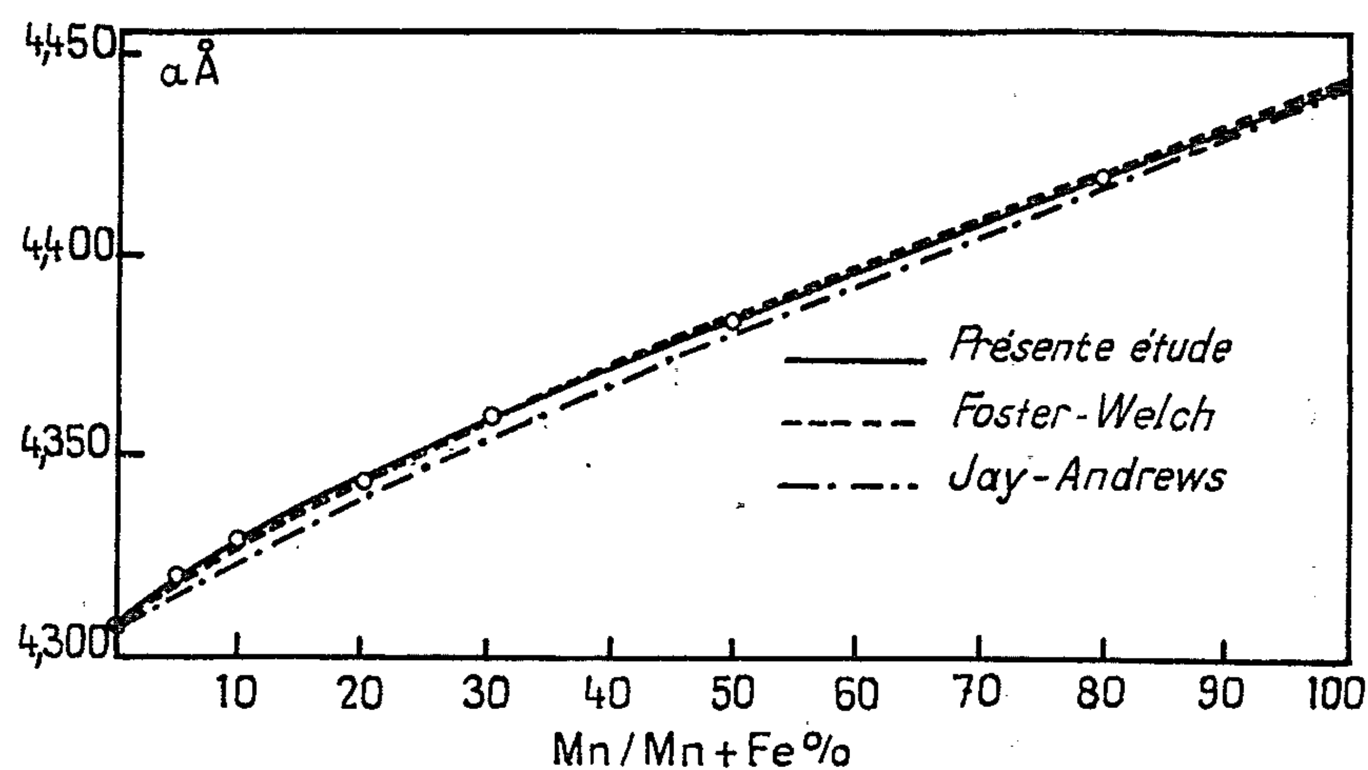


Fig. 3. — Limite côté métal du protoxyde mixte FrO-MnO à 1050°C.

On a préparé à chaque rapport Fe/Fe + Mn = a, une série de mélanges de composition globale $(Fe_a Mn_{1-a})_x O$, x variant de 0,92 à 1,00. Le paramètre cristallin augmente linéairement avec x, tant que le produit fritté

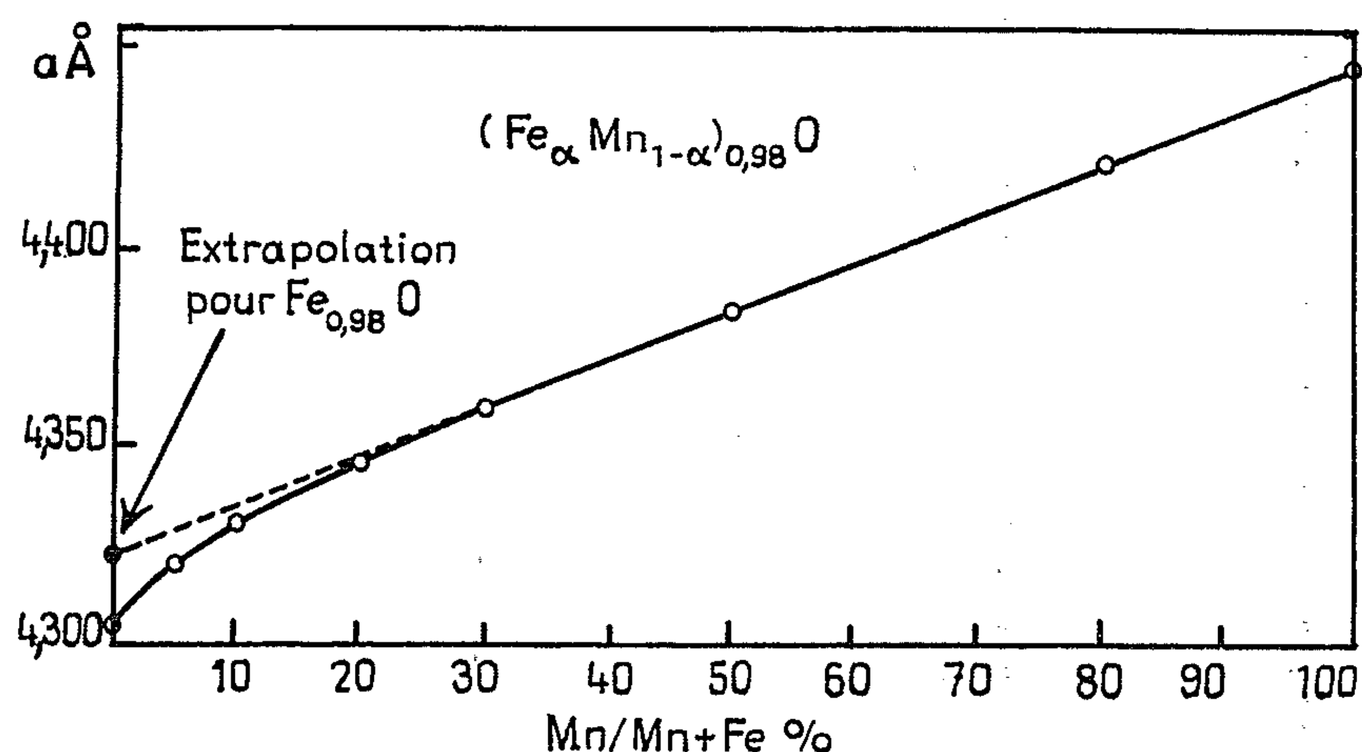


Fig. 4. — Variation du paramètre du protoxyde mixte pour un écart à la stœchiométrie de 0,98.

se compose de la phase unique de protoxyde mixte. Il présente une discontinuité quand une seconde phase métallique apparaît. L'observation de cette discontinuité complétée par l'observation micrographique des premières traces de métal libre (*fig.* 1 et 2) permet de déterminer la limite du domaine des protoxydes riches en métal.

Cette limite présente une courbure importante pour les protoxydes riches en fer. Mais elle devient presque rectiligne dès que le rapport Mn/Mn + Fe dépasse 30 %. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Foster et Welch à 1000°C ([3]), mais diffèrent assez notablement des résultats de Jay et Andrews ([4]).

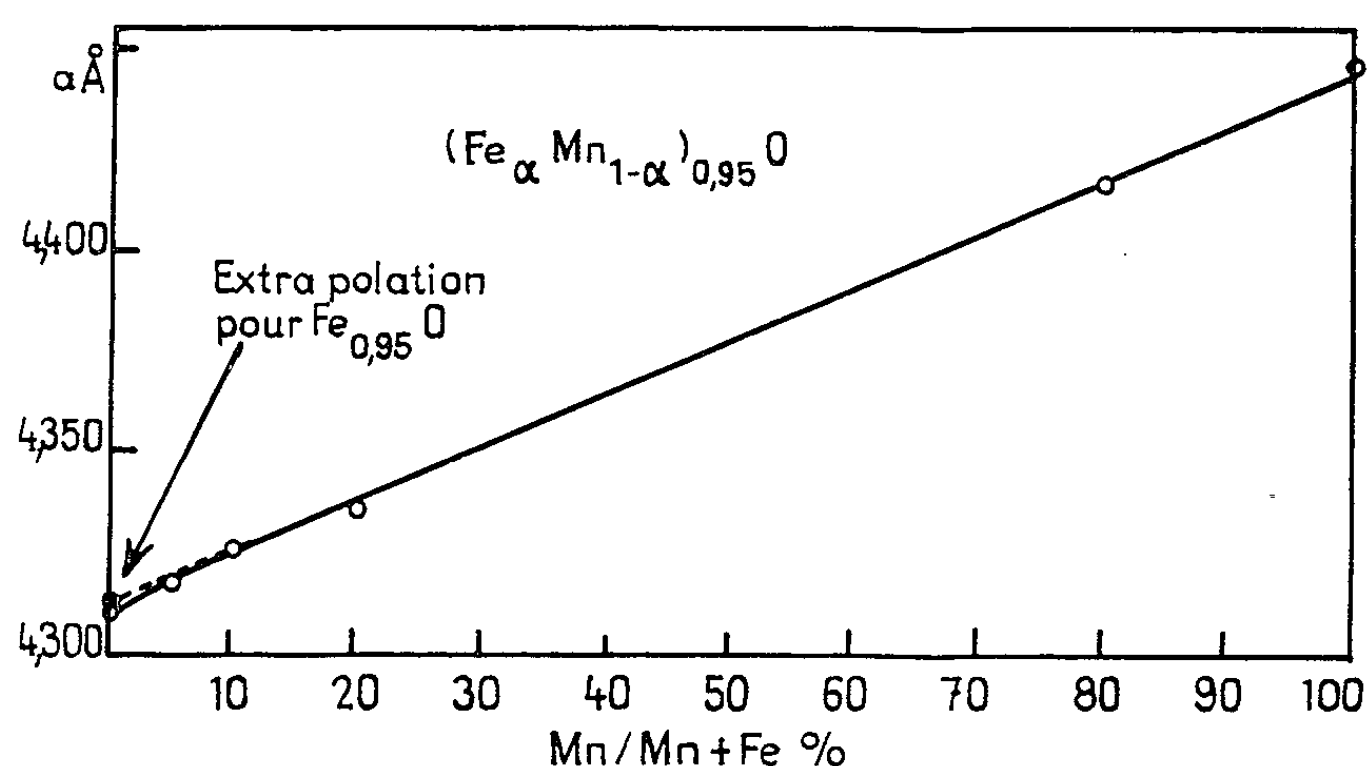


Fig. 5. — Variation du paramètre du protoxyde mixte pour un écart à la stœchiométrie de 0,95.

Sur les figures 4 et 5 sont représentées les variations du paramètre des protoxydes $(Fe_{\alpha}Mn_{1-\alpha})_{0,98}O$ et $(Fe_{\alpha}Mn_{1-\alpha})_{0,95}O$ en fonction du

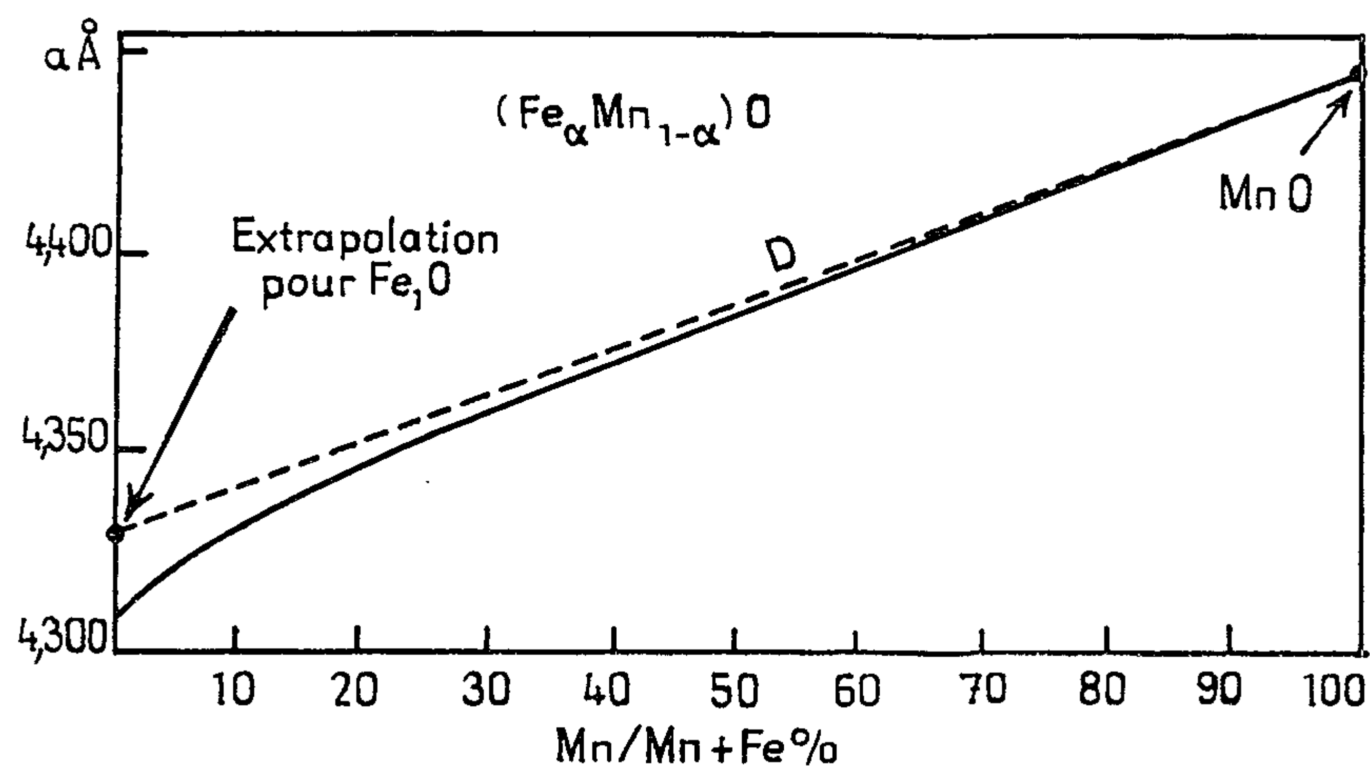


Fig. 6. — Droite D représentant la composition stœchiométrique théorique.

rapport Mn/Fe + Mn. Le protoxyde présentant un écart à la stœchiométrie de 0,98 ne commence à exister que pour des rapports Mn/Fe + Mn supérieurs à 20 %. On voit sur ces deux figures que le paramètre des solutions solides FeO—MnO, pour les écarts à la stœchiométrie considérés, suit la loi de Végard.

A partir de ce résultat, on peut penser que la droite D joignant le paramètre de Mn_1O (4,445 Å) à celui extrapolé de Fe_1O (4,331 Å) représente une limite supérieure du domaine des protoxydes mixtes. La valeur de 4,331 a été obtenue en extrapolant pour la composition Fe_1O la variation du paramètre du protoxyde de fer en fonction de son écart à la stœchiométrie. On constate que la droite D est tangente à la limite du domaine du protoxyde dans un grand intervalle de concentration du côté des fortes teneurs en manganèse.

Ceci montre que le remplacement d'atomes de fer par des atomes de manganèse réduit de façon importante l'écart à la stœchiométrie du protoxyde, même aux concentrations moyennes en manganèse.

Nous poursuivons actuellement l'étude de la détermination de l'autre limite du domaine pour des protoxydes mixtes riches en oxygène.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) F. Marion, *Thèse*, Nancy, 1955.
(2) R. Graf, *Métaux et corrosion ind.*, 148, 1956, p. 31.
(3) P. K. Foster et A. J. E. Welch, *Trans. Faraday Soc.*, 1626, 1956, p. 52.
(4) A. H. Jay et K. W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.*, 15, 1945, p. 2.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)
60, *boulevard Saint-Michel, Paris*, 6e.)

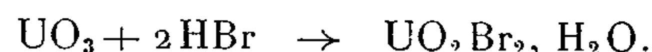
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel oxybromure d'uranium pentavalent.* Note (*) de M. **Jean-Claude Levet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du gaz HBr sur l'oxyde UO_3 amorphe, conduit à — 20°C à l'hydrate UO_2Br_2, H_2O et à 250°C à l'oxybromure d'uranium pentavalent UO_2Br dont les propriétés sont données.

Le nombre de composés de l'uranium pentavalent est relativement restreint; les halogénures et oxyhalogénures actuellement connus sont : UF_5, UCl_5 et UBr_5 (1) d'une part, $UOCl_3$ dont l'existence reste contestée (1) et $UOBr_3$, préparé par l'action de CBr_4 liquide sur l'oxyde UO_3 amorphe (2).

Dans le but d'obtenir de nouveaux composés de l'uranium pentavalent, nous avons étudié, à différentes températures, l'action du gaz HBr sur l'oxyde UO_3 amorphe; dès 20°C, le gaz bromhydrique agit vis-à-vis de cet oxyde, non seulement comme bromurant, mais encore comme réducteur.

A — 20°C, HBr réagit rapidement sur UO_3, avec formation du monohydrate UO_2Br_2, H_2O, selon la réaction totale



$$UO_3 + 2\,HBr \rightarrow UO_2Br_2,\ H_2O.$$

En réalité, ce composé fixe des molécules HBr et n'est obtenu très pur qu'après un traitement de quelques heures sous courant d'azote, à 20°C. Le bromure d'uranyle monohydraté a été caractérisé par analyse chimique et par diffraction X. Cette méthode de préparation est beaucoup plus rapide que la méthode classique qui exige plusieurs semaines : cristallisation d'une solution bromhydrique d'oxyde UO_3, sous vide phosphorique (3).

A température ambiante, il y a action réductrice du gaz HBr sur l'oxyde UO_3 avec départ d'eau et de brome; le produit obtenu est brun noir, très soluble dans l'eau; dans cette solution, l'uranium présente le degré d'oxydation global de 5 et un rapport Br/U voisin de 3; il s'agit, sans doute, d'un composé d'addition de formule UO_2Br, 2 HBr, dont le spectre X très riche en raies, ne comporte aucune des raies les plus intenses des autres oxyhalogénures d'uranium.

Entre 20 et 200°C, la réaction HBr + UO_3 ne conduit qu'à des mélanges.

A 250°C, par contre, prend place la réaction de bromuration-réduction



$$UO_3 + 2\,HBr \rightarrow UO_2Br + 1/2\,Br_2 + H_2O.$$

Le produit, après broyage, est soumis à un second traitement bromhydrique puis il est maintenu sous courant d'azote, à 150°C, pour chasser les traces de HBr adsorbé.

La poudre brun foncé, ainsi obtenue, est insoluble dans l'eau; sa solution dans H_2SO_4 2 N est analysée pondéralement pour le brome et l'uranium;

l'oxygène est déterminé par différence et par le dosage volumétrique du degré d'oxydation n global de l'uranium.

Les résultats analytiques sont les suivants :

$$\frac{Br}{U} = 1 \pm 0{,}05, \quad \frac{O}{U} = 2 \pm 0{,}1, \quad n = 5 \pm 0{,}05.$$

Le dosage oxydimétrique de l'oxygène est beaucoup plus précis que le dosage pondéral et donne un rapport $O/U = 2 \pm 0{,}025$.

La formule de ce nouvel oxybromure est donc : UO_2Br et sa pureté est supérieure à 99,5 %.

Ce composé se produit encore quantitativement par l'action de HBr sur les chlorures anhydres ou hydratés UO_2Cl_2 et UO_2Cl_2, H_2O.

L'oxybromure UO_2Br est instable au-dessus de 500°C, sous azote et se décompose en brome et en oxyde UO_2, caractérisé par son spectre X. Sous oxygène UO_2Br conduit à UO_3 amorphe, dès 300°C. L'action du chlore donne, sans intermédiaire, à 400°C, le chlorure UO_2Cl_2 anhydre.

Le spectre de diffraction X caractéristique de UO_2Br est donné ci-dessous; les distances réticulaires d sont données en angströms et les intensités relatives ont été mesurées au compteur proportionnel :

d.......	10,09	3,99	3,70	3,10	2,61	2,04	1,98	1,78	1,57
I %.....	60	100	20	45	40	15	10	20	15

Le spectre d'absorption infrarouge, entre 1 et 15 μ, ne présente que les bandes suivantes :

$$940\ \mathrm{cm^{-1}}\ (\mathrm{F}),\quad 890\ \mathrm{cm^{-1}}\ (\mathrm{f})\quad \text{et}\quad 850\ \mathrm{cm^{-1}}\ (\mathrm{f}).$$

Ce spectre est tout à fait analogue à ceux des composés de l'uranyle; nous pensons donc que notre composé comporte l'ion UO_2^+, ainsi signalé pour la première fois dans l'état solide.

Une bande caractéristique de l'uranium pentavalent a été signalée, pour des fluorures complexes ([4]), dans la région de 1,4 μ; cependant, les mesures que nous avons effectuées sur les composés oxygénés de l'uranium pentavalent : KUO_3, CaU_2O_6 et $TlUO_3$ ne nous ont révélé aucune absorption dans ce domaine; il en est de même pour l'oxybromure UO_2Br.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, XV, fasc. 2, 1961, p. 54, 161, 202 et 234.

([2]) J. Prigent, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 710.

([3]) J. Lucas, *Thèse* (*Revue de Chimie minérale*, 1, 1964, p. 481).

([4]) M. J. Reisfeld et G. A. Grosby, *J. Mol. Spectr.*, 10, 1963, p. 232-234.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau stannure de vanadium* V_2Sn_3.
Note (*) de Mlle **Françoise Jouault** et M. **Pierre Lecocq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau composé V_2Sn_3 de structure $CuMg_2$ a été obtenu par diffusion à basse température.

Le diagramme d'équilibre V-Sn ne présente, d'après les différents auteurs, qu'une seule phase semi-métallique V_3Sn [(1), (2), (3)]. Cette phase de structure A_{15} a été essentiellement étudiée pour ses propriétés supraconductrices [(1), (4)].

Nous avons préparé des alliages vanadium-étain de différentes compositions par diffusion de mélanges des constituants purs pris à l'état de poudre. La réaction totale nécessite un recuit de 15 jours à 600°.

Pour des pourcentages atomiques en étain inférieurs à 60, se superpose aux raies du vanadium un système de raies fixes en positions et intensités relatives qui caractérise une phase nouvelle. De 63 à 100 % d'étain, ce système de raies est superposé au diagramme de β-Sn. Entre 60 et 63 % at. d'étain, ce système apparaît seul. Ces essais établissent qu'il existe une phase contenant de 60 à 63 % at. d'étain que nous désignons par V_2Sn_3.

L'étude du diagramme de V_2Sn_3 conduit à lui attribuer une maille orthorhombique du type $CuMg_2$ (groupe d'espace Fddd) (tableau I) avec les paramètres :

$$a = 9{,}498 \pm 0{,}004;$$
$$b = 5{,}484 \pm 0{,}002;$$
$$c = 18{,}675 \pm 0{,}001.$$

Tableau I.

16 V (g)	$0\ 0\ z_1$	$0\ 0\ \bar{z}_1$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}-z_1$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}+z_1$
16 Sn_I (g)	$0\ 0\ z_2$	$0\ 0\ \bar{z}_2$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}-z_2$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}+z_2$
16 Sn_{II} (e)	$x\ 0\ 0$	$\bar{x}\ 0\ 0$	$\frac{1}{4}-x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}+x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$
	$+0\ 0\ 0$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$

V_2Sn_3 cristallise donc dans le même système que Nb_2Sn_3. Les deux diagrammes X diffèrent par l'existence de nombreux doublets pour Nb_2Sn_3, réduits à une seule raie pour V_2Sn_3. Cette différence provient de la valeur du rapport b/a qui vaut rigoureusement $\sqrt{3}$ pour V_2Sn_3 et qui en diffère pour Nb_2Sn_3. En tenant compte des distances interatomiques, nous avons pu attribuer aux paramètres z, z_2 et x les valeurs :

$$x = \frac{1}{6}, \quad z_1 = \frac{1}{8}, \quad z_2 = \frac{5}{12}.$$

Le calcul des intensités de raies de diffraction, conduit à des chiffres en bon accord avec les résultats expérimentaux (tableau II).

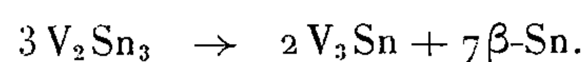
TABLEAU II.

Diagramme de poudre de la phase V_2Sn_3; *rayonnement* K_α *du cuivre.*

l obs.	Indices *h*, *k*, *l*.	*d* obs.	*d* calc.	I obs.	I calc.
3,135	1 1 3	3,7797	3,775	f	16
4,055	1 1 5	3,9364	2,935	m	28
4,370	3 1 1	2,7120	2,713	F	34
4,537	0 2 2	2,6322	2,631	F	55
4,590	2 0 6	2,7026	2,603	F	53
4,768	3 1 3	2,5084	2,509	F	38
5,047	4 0 0 2 2 0	2,3745	2,374	m	26
5,141	0 0 8	2,3327	2,334	f	8
5,157	1 1 7	2,3258	2,326	F	54
5,441	3 1 5	2,2089	2,210	f	7
5,692	4 0 4 2 2 4	2,1160	2,116	très F	100
6,373	1 1 9	1,9011	1,901	f	13
7,3485	2 2 8 4 0 8	1,6648	1,665	f	12
7,400	3 1 9	1,6542	1,654	f	11
7,580	5 1 5 1 3 5	1,6179	1,618	m	21
7,682	1 1 1 1	1,5983	1,598	très f	4
7,793	3 3 1	1,5775	1,577	m	22
7,890	6 0 2	1,5598	1,560	m	19
7,918	4 2 6	1,5549	1,555	F	38
7,981	0 2 1 0	1,5437	1,5435	m	19
8,036	3 3 3	1,5341	1,534	m	14
8,306	1 3 7 5 1 7	1,4890	1,489	F	38
8,590	3 1 1 1	1,4435	1,4435	F	33
9,116	0 4 0 6 2 0	1,3708	1,371	F	54
9,216	5 1 9 1 3 9	1,3578	1,358	f	10
9,931	3 1 1 3	1,2727	1,273	m	25
10,061	3 3 9	1,2587	1,258	très f	3
10,218	5 3 5 7 1 5	1,2422	1,242	f	10
10,304	1 3 1 1 5 1 1 1	1,2335	1,2335	très f	4
10,504	2 4 6	1,2137	1,214	m	23
10,569	6 0 1 0	1,2074	1,207	f	11

l obs.	Indices $h, k, l.$	d obs.	d calc.	I obs.	I calc.
10,601	1 1 1 5	1,2043	1,204	très f	3
10,651	0 2 1 4	1,1997	1,200	f	11
10,786	4 4 0 8 0 0	1,1810	1,187	très f	6
10,854	7 1 7 5 3 7	1,1810	1,181	m	26
11,117	3 3 1 1	1,1581	1,158	m	21
11,207	8 0 4 4 4 4	1,1505	1,150	m	27

Cette phase V_2Sn_3 n'est stable qu'à basse température : un chauffage à 700° entraîne un début de décomposition. A 800° la décomposition est rapide et totale; elle se fait suivant le schéma



$$3\,V_2Sn_3 \rightarrow 2\,V_3Sn + 7\beta\text{-Sn}.$$

Après la décomposition de V_2Sn_3, il n'existe plus qu'une phase V_3Sn en présence de vanadium ou de β-Sn suivant que la teneur atomique en étain est inférieure ou supérieure à 25 %.

La réaction de décomposition de V_2Sn_3 n'est pas reversible. Ce fait explique que cette phase n'ait jamais été observée jusqu'ici puisque toutes les préparations ont été faites à des températures supérieures à 800°.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) S. GELLER, B. T. MATHIAS et R. GOLDSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1965, p. 1802.
(2) W. KOSTER et K. HAUG, *Z. metal*, 48, 1957, p. 327.
(3) S. KOMJATHY, *J. Less Common metals*, 3, 1961, p. 468-488.
(4) CHERRY, CODY, GITTLEMAN et HANAK MC CONVILLE ROSSI, U. S. Dept. Com. Office Tech., 268, 1961, p. 781.
(5) T. ELLIS et HARLEY A. WILHELM, *J. Less Common Metals*, 7, 1964, p. 67-83.
(6) *International tables for X-ray Cristallography*, The Kynoch-Press, Birmingham, I, 1952, p. 161.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Université de Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *La structure de l'orthotitanate de zinc ordonné.* Note (*) de M. **Yves Billiet**, Mme **Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Paul Poix** et **André Michel**, transmise par M. Georges Chaudron.

La variété quadratique de l'orthotitanate de zinc peut être décrite par les groupes d'espace P $4_1 22$ ou P $4_3 22$.

Nous avons signalé le premier cas d'ordre 1 : 1, en sites B, des spinelles, sur le spinelle inverse $Zn[ZnTi]O_4$ [1]. L'ordre s'établit entre le titane et le zinc qui occupent les sites B et plusieurs de nos travaux ont été consacrés à l'étude de la transformation ordre-désordre qui lie les variétés quadratique ordonnée Q et cubique désordonnée C_2 de l'orthotitanate de zinc [(2), (3), (4)].

L'étude de la structure cristalline de Q, surstructure de C_2, s'avérait difficile pour deux raisons :

— nous ne disposions que de clichés de Debye et Sherrer et la faible déformation $c'/a' = 0{,}9907$ rendait l'indexation délitate, surtout pour les raies de surstructure;

— la faible intensité des raies de surstructure pouvait être due à l'établissement de l'ordre entre le zinc et le titane et aux déplacements des positions résultant de cet ordre, car la différence des facteurs de diffusion du zinc et du titane n'est pas très élevée.

Les raies observées s'indexent sur une maille pseudo-cubique quadratique à base centrée :

$$a' = 8{,}494 \pm 0{,}003 \text{ Å}; \qquad c' = 8{,}415 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Ces quelques observations nous conduisirent à étudier d'une façon tout à fait théorique, l'ensemble de toutes les surstructures de positions, d'ordre 1 : 1 en sites B, construites sur la maille spinelle conventionnelle [5].

Cette étude, dont nous ferons prochainement paraître l'argumentation mathématique [6], avait conclu à l'existence d'une seule classe de surstructures strictement équivalentes, gardant les trois faces centrées du spinelle. Vis-à-vis des critères de « distribution spatiale » et de « symétrie conservée » [6], ce type de surstructure caractérisée par le groupe d'espace Imma — D_{2h}^{28} — V_h^{28}, est très satisfaisant et l'ordre électronique, à basse température, de la magnétite illustre cette possibilité [7]. Des six classes d'équivalence caractéristiques d'une maille pseudo-cubique centrée sur une seule base, l'unique classe P $4_1 22$-D_4^3 ou P $4_3 22$-D_4^7 se révélait aussi satisfaisante que la classe Imma [5].

Pendant ce temps G. Blasse [8] établissait l'existence d'un second spinelle inverse, ordonné en sites B, $Zn[LiNb]O_4$ dont la structure relevait bien des groupes P $4_1 22$ ou P $4_3 22$. Plus récemment, J. C. Joubert,

J. C. Grenier et A. Durif ont préparé le spinelle ordonné V[LiCu]O_4 qui est le premier représentant de la classe Imma [(9), (10)].

Ces divers cas expérimentaux et la surstructure de Zn_2TiO_4 viennent donc confirmer nos prévisions théoriques.

TABLEAU I.

Indexation d'un cliché de Zn_2TiO_4Q.

Chambre Enraf-Nonius réglée sur $\lambda K_{\alpha Cu} = 1,54050$ Å. Les rais de surstructure sont en caractères gras.

h k l.	Distance (mm). théor.	Distance (mm). obs.	I.
1 0 0.....	29,47	29,5	7
1 0 1.....	36,20	36,1	50
1 1 1.....	46.88	46,7	14
1 0 2.....	51,66	51,7	ttf
2 0 0.....	59,43	59,2	270
1 1 2.....	59,73	59,8	
2 0 1.....	63,22	63,1	7
2 1 0.....	66,66	66,5	6
2 1 1.....	70,08	69,8	385
1 0 3.....	70,57	70,6	242
2 0 2.....	73,49	73,3	80
1 1 3.....	76,87	76,7	19
2 1 2.....	79,57	79,4	21
2 2 0.....	85,07	85,0	90
0 0 4.....	85,92	85,8	35
3 0 0.....	90,44	90,5	1
1 0 4.....	91,27	91,15	2

h k l.	Distance (mm). théor.	Distance (mm). obs.	I.
3 1 1.....	98,32	98,15	6
3 0 2.....	100,73	100,75	15
3 1 2.....	105,68	105,5	102
2 0 4.....	106,22	106,1	53
2 1 4.....	110,89	110,8	3
3 2 1.....	112,5	113,3	155
3 0 3.....	112,84	112,8	130
1 0 5.....	113,53	113,5	96
3 1 3.....	117,30	117,15	12
4 0 0.....	123,46	123,2	131
2 2 4.....	124,10	124	258
4 1 1.....	129,78	129,9 à 130,1	3
3 2 3.....	130,13		
2 1 5.....	130,84	131	1
4 2 0.....	139,98	139,8 à 140,1	–
3 3 2.....	140,14		

h k l.	Distance (mm). théor.	Distance (mm). obs.	I.
1 1 6.....	141,36	141,35	33
4 1 3.....	146,28	146,15	97
3 0 5.....	146,88	147	56
4 2 2.....	148,06	148	52
2 0 6.....	149,25	149,2	26
4 0 4.....	156,29	156,2	62
4 2 3.....	158,02	158	4
4 3 0 / **5 0 0**....	159,50	159,6	ttf
4 3 1 / 5 0 1....	161,48	161,15	5
3 2 5.....	162,34	162,25	5
1 0 7.....	163,21	?	?
4 3 2 / **5 0 2**....	167,30	167,25	5
5 1 2.....	171,10	171,2	150 à 200
4 2 4.....	171,52	171,8	
3 1 6.....	172,24	172,5	

En effet, l'orthotitanate de zinc est bien un spinelle ordonné de maille conventionnelle quadratique élémentaire :

$$A = a' \frac{\sqrt{2}}{2} = 6,005 \pm 0.002 \text{ Å},$$

$$C = c' = 8.415 \pm 0,003 \text{ Å}.$$

Les résultats de l'indexation basée sur ce repère sont résumés dans le tableau I (12). Les raies observées satisfont à la condition $l = 4n$ pour les indices $00l$ et le symbole d'extinction $P\,4_1$.. s'accorde avec nos prévisions théoriques.

Nous proposons donc pour la variété Q ordonné de Zn_2TiO_4 les groupes $P\,4_1 22$ ou $P\,4_3 22$. La description dans le groupe $P\,4_1 22$ est la suivante (11) :

$$8\,O;\quad O_{II};\quad 8\quad d\quad 1\quad x, y, z;\ \ldots \left(x \sim \frac{1}{2}, y \sim \frac{1}{4}, z \sim \frac{1}{4}\right);$$

$$8\,O;\quad O_{I};\quad 8\quad d\quad 1\quad x, y, z;\ \ldots \left(x \sim 0\ y \sim \frac{1}{4}, z \sim \frac{1}{4}\right);$$

$$4\,Zn;\quad A;\quad 4\quad c\quad 2\quad x, x, \frac{3}{8};\ \ldots \left(x \sim \frac{3}{4}\right);$$

$$4\,Zn;\quad B_{II};\quad 4\quad b\quad 2\quad \frac{1}{2}, x, 0;\ \ldots \left(x \sim \frac{3}{4}\right);$$

$$4\,Zn;\quad B_{I};\quad 4\quad a\quad 2\quad 0, x, 0;\ \ldots \left(x \sim \frac{3}{4}\right).$$

Il convient toutefois de remarquer que la méthode de Debye et Sherrer ne permet pas de distinguer les groupes $P\,4_1 22$-$P\,4_3 22$ des groupes $P\,4_1$-$P\,4_3$; ceux-ci pourraient également traduire les résultats de l'indexation si de légers déplacements supplémentaires des positions interdisaient les axes de rotation 2. Une autre méthode permettra de déterminer le sens et l'amplitude des déplacements subis par les positions [6].

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) Billiet et Poix, *Bull. Soc. Chim Fr.*, 11-12, 1962, p. 2031.
(2) Billiet et Poix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 477.
(3) Billiet, Poix et Michel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4217.
(4) Billiet, Poix et Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2196.
(5) Billiet, Morgenstern-Badarau, Poix et Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 155.
(6) Billiet, *Thèse*, Paris, 1965 (sous presse).
(7) Verwey et Haaijman, *Physica*, 8, 1941, p. 979.
(8) Blasse, *Thèse*, Leiden, 1964.
(9) Joubert, Grenier et Durif, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2472.
(10) Durif, Joubert et Grenier, *Congrès Ass. Fr. Crist.*, Rennes, 1965.
(11) *International Tables for X-Ray Cristallography.*

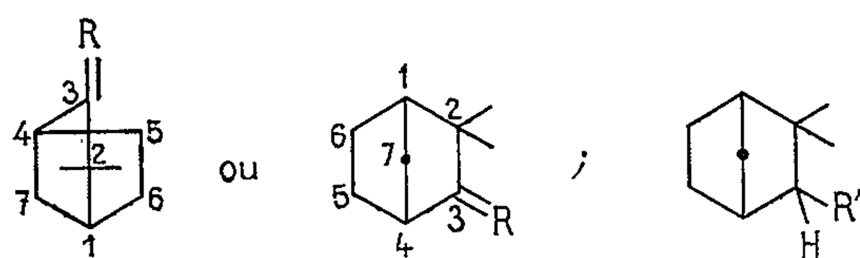
(12) Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un microphotomètre mis à notre disposition par M. le Professeur Curien.

Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay,
2e cycle, Bâtiment n° 465, *Orsay, Seine-et-Oise.)*

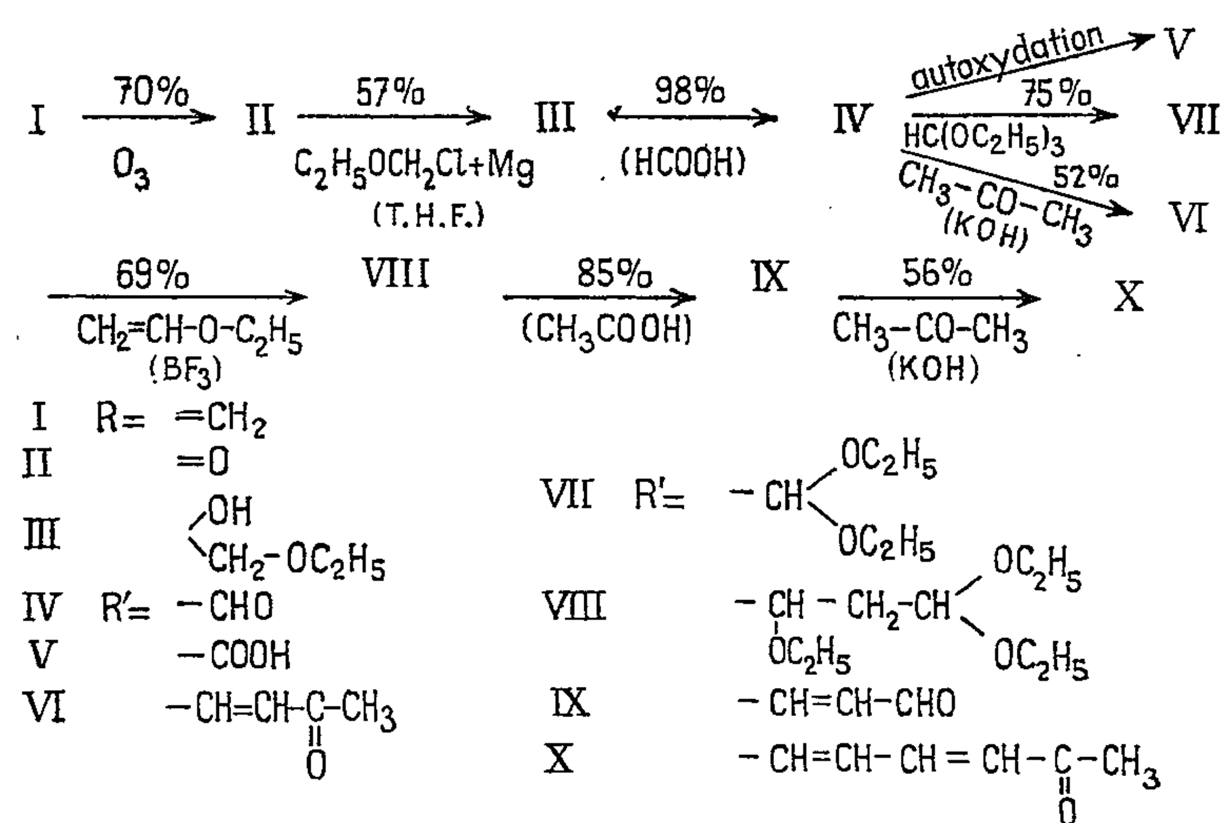
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aldéhydes dérivés de la camphénylone.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de nos recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes [1] et les aldéhydes terpéniques [2], nous avons préparé à partir du camphène (I), en passant par la camphénylone (II), les aldéhydes saturé (IV) et à chaîne latérale éthylénique (VIII) correspondants. Nous avons étudié les produits de condensation de ces deux composés avec l'acétone. L'acide (V) se forme par autoxydation de l'aldéhyde saturé.

A partir du camphène (I) qui peut être figuré par la formule :



la série de réactions effectuées est représentée comme suit :



Le camphène utilisé présentait les constantes suivantes : F 48-49°, $É_{760}$ 158°, pouvoir rotatoire $[\alpha]^{23}_{578}$ — 41°,7 (benzène, $c = 5$ %); infrarouge : bandes vinyle substitué $>C=CH_2$ à 3 070, 1662 et 878 cm^{-1}. Il a été traité par l'ozone [2] dans le méthanol; la décomposition de l'ozonide à — 30° par une solution méthanolique d'iodure de sodium et d'acide acétique, selon la technique de Bailey [3], nous a donné avec un rendement de 70 % la camphénylone (II), F 38,5-39°, $É_{17}$ 77-79°, $[\alpha]^{23}_{578}$ — 29°22 (benzène, $c = 12$ %), — 32°,49 (éthanol, $c = 6$ %); analyse : $C_9H_{14}O$, calculé %, C 78,21; H 10,21; trouvé %, C 78,23; H 9,98; infrarouge : bande carbonyle

à 1735 cm^{-1}; 2.4-DNPH (jaune orange); F 158-159° (éthanol); analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$, calculé %, C 56,59; H 5,70; N 17,60; trouvé %, C 56,73; H 5,85; N 17,49; ultraviolet : λ_{max} 3 690 Å (chloroforme), ε 23 100.

La condensation magnésienne dans le tétrahydrofuranne entre — 10 et — 15° de l'éther chlorométhyl-éthylique sur cette cétone, par le procédé mis au point précédemment ([4]), conduit avec un rendement de 42 % au monoéther de glycol (III); le rendement s'élève à 57 % en prolongeant le contact des réactifs à la même température pendant 24 h. Dans le cas de la fenchone, cette durée prolongée n'avait, par contre, pas amélioré le rendement (35 %), ce qui montre que l'influence d'un troisième groupe méthyle en α de la fonction carbonyle augmente notablement l'encombrement stérique. Le composé obtenu est un liquide d'odeur camphrée dont les constantes sont : $É_{13}$ 113-114°,5, d_{23}^{23} 0,986, n_D^{25} 1,4710, rotation (mesurée comme les suivantes sous tube de 10 cm) $(\alpha)_{578}^{24}$ — 8°,87; analyse : $C_{12}H_{22}O_2$, calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,61; H 11,36; infrarouge : bande hydroxyle à 3 540 cm^{-1}, bande éthoxy- à 1100 cm^{-1}.

La désalcoylation ([2c]) du monoéther de glycol se fait en présence d'un excès d'acide formique à 98 %, sans solvant, par un chauffage à reflux de 7 à 8 mn et conduit à l'aldéhyde attendu (IV) avec un excellent rendement de 98 %.

Comme le camphène et la camphénylone, l'aldéhyde cristallise lors de la distillation, en cristaux de même aspect mous et translucides, d'odeur camphrée, qui présentent les constantes : F 80-82°, $É_{18}$ 94-95°, $É_{0,2}$ 66°, $[\alpha]_{578}^{25}$ — 19°,95 (benzène, $c = 5$ %), — 15°,54 (éthanol, $c = 5$ %); analyse : $C_{10}H_{16}O$, calculé %, C 78,89; H 10,59; trouvé %, C 78,67; H 10,30; infrarouge : bande C—H aldéhydique à 2 690 cm^{-1}, bande carbonyle à 1710 cm^{-1}; l'indice de réfraction, la densité et la rotation mesurés sur le liquide suintant des cristaux (dont l'analyse et le spectre dans l'infrarouge sont conformes aux précédents) sont : $n_D^{20,5}$ 1,4765, d_{23}^{23} 0,975, $(\alpha)_{578}^{25}$ — 18°,97; 2.4-DNPH (jaune or), F 154-155° (éthanol); analyse : $C_{16}H_{20}O_4N_4$, calculé %, C 57,82; H 6,07; N 16,86; trouvé %, C 57,61; H 6,30; N 17,03; ultraviolet : λ_{max} 3 620 Å (éthanol), ε 23 750.

Cet aldéhyde camphénylane-3 carbonique (ou aldéhyde diméthyl-2.2 norbornane-3 carbonique) a déjà été préparé ou isolé parmi d'autres produits par d'autres méthodes ([5]). Il subit une autoxydation s'accompagnant d'une liquéfaction, suivie d'une recristallisation donnant l'acide correspondant (V), F 118° (éther de pétrole), $[\alpha]_{578}^{25}$ — 9°,98 (benzène, $c = 3$ %), — 9°,64 (éthanol, $c = 3$ %); analyse : $C_{10}H_{16}O_2$, calculé %, C 71,39; H 9,59; trouvé %, C 71,67; H 9,75; infrarouge : bande carbonyle à 1695 cm^{-1}.

Le phénomène d'autoxydation constaté est toujours plus prononcé dans le cas des aldéhydes terpéniques « pontés » que dans le cas des aldéhydes monocycliques ([2]); il ne se manifeste pas pour les divers méthylcyclohexylaldéhydes précédemment préparés ([1]).

L'autoxydation de l'aldéhyde (IV) se produit en solution benzénique alors qu'elle n'a pas lieu en solution dans l'éthanol. Comme l'aldéhyde, cet acide camphénylane-3 carboxylique a déjà été obtenu par des procédés différents [6].

L'action de l'orthoformiate d'éthyle sur l'aldéhyde (IV) fraîchement préparé le transforme en acétal (VII) avec un rendement de 75 %; c'est un liquide d'odeur douce fruitée, déjà décrit [7a], avec des constantes semblables à celles que nous obtenons : $É_{10}$ 116,5-117°, $É_{0,6}$ 73°, d_{23}^{23} 0,936, $n_D^{20,5}$ 1,4575, $(\alpha)_{578}^{25}$ — 2°,91; analyse : $C_{14}H_{26}O_2$, calculé %, C 74,28; H 11,58; trouvé %, C 74,25; H 11,41; infrarouge : bandes éthoxy- à 1055 et 1113 cm^{-1}.

La condensation de cet acétal sur l'oxyde de vinyle et d'éthyle [2d], vers 45° en présence d'éthérate de trifluorure de bore, donne avec un rendement de 69 % l'éther triéthoxylé (VIII), liquide d'odeur d'ananas très prononcée : $É_{0,4}$ 122-125°, d_{22}^{22} 0,961, $n_D^{21,5}$ 1,4600, $(\alpha)_{578}^{25}$ + 1°,59; analyse : $C_{18}H_{34}O_3$, calculé %, C 72,43; H 11,48; trouvé %, C 72,56; H 11,32; infrarouge : bandes éthoxy- vers 1060, 1085 et 1120 cm^{-1}.

Nous avons décomposé ce triéthoxyalcane par la méthode d'Isler [8] : 20 mn de chauffage au reflux de l'acide acétique à 75 % (solution tamponnée par CH_3COONa) sont ici suffisantes pour obtenir l'aldéhyde éthylénique (IX), composé non encore décrit, avec un rendement de 85 %. Ce liquide, d'odeur phénolique, présente les constantes : $É_{0,4}$ 90-93°, d_{24}^{24} 0,986, n_D^{23} 1,5064, $(\alpha)_{578}^{23}$ — 6°,88; analyse : $C_{12}H_{18}O$, calculé %, C 80,85; H 10,18; trouvé %, C 81,18; H 10,44; infrarouge : bande C—H aldéhydique à 2680 cm^{-1} et bande C=O conjugué à 1688 cm^{-1}, bandes C=C à 1630 cm^{-1} et HC=CH *trans* à 977 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} 2 320 Å (éthanol), ε 15 950; 2.4-DNPH (rouge brique), F 177,5-178° (éthanol); analyse : $C_{18}H_{22}O_4N_4$, calculé %, C 60,32; H 6,19; N 15,63; trouvé %, C 60,20; H 6,11; N 15,38; ultraviolet : λ_{max} 3 800 Å (chloroforme), ε 32 500.

Contrairement à l'aldéhyde saturé et conformément aux autres aldéhydes éthyléniques analogues [2d], cet aldéhyde (IX) est d'une grande stabilité.

Enfin, nous avons condensé l'acétone sur les aldéhydes saturé (IV) et à chaîne latérale éthylénique (IX) préparés, en présence de potasse méthanolique 3 N et dans les conditions antérieurement citées [1b].

Les cétones éthylénique (VI) et diéthylénique (X), dont la première a déjà été décrite [7b], sont obtenues avec des rendements de 52 et 56 %. Le test à l'idoforme caractérisant la fonction acétyle est positif.

La (camphényl-3')-1 butène-1 one-3 (VI), d'odeur à la fois phénolique et camphrée, a les constantes suivantes : $É_{10}$ 137-140°, d_{24}^{24} 0,962, $n_D^{20,5}$ 1,4994, $[\alpha]_{578}^{19}$ — 12°,85 (benzène, $c = 3$ %), — 12°,94 (éthanol, $c = 3$ %); analyse : $C_{13}H_{20}O$, calculé %, C 81,20; H 10,48; trouvé %, C 81,06; H 10,65; infrarouge : bande C=O conjugué à 1670 cm^{-1} et bandes C=C à 1620 cm^{-1} et HC=CH *trans* à 982 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} 2 340 Å (éthanol), ε 9 900;

2.4-DNPH (rouge vermillon); F 158° (éthanol); analyse : $C_{19}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 61,27; H 6,48; N 15,05; trouvé %, C 60,94; H 6,63; N 15,20; ultraviolet : λ_{max} 3 870 Å (chloroforme), ε 28 750.

La (camphényl-3')-1 hexadiène 1.3-one-5 (X), qui possède une forte odeur alliacée, est un liquide visqueux jaune clair dont les constantes sont : $É_1$ 113-117°, d_{23}^{23} 0,991, n_D^{23} 1,5265, $[\alpha]_{578}^{25}$ —8°,91 (benzène, $c = 5$ %), —8°,88 (éthanol, $c = 5$ %); analyse : $C_{15}H_{22}O$, calculé %, C 82,51; H 10,16; trouvé %, C 82,76; H 10,34; infrarouge : bande C=O conjugué à 1669 cm^{-1}, bandes C=C à 1628 et 1595 cm^{-1}, HC=CH *trans* à 994 et 960 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} 2 830 Å (éthanol), ε 30 750; 2.4-DNPH (rouge rouille foncé), F 173,5-174° (éthanol); analyse : $C_{21}H_{26}O_4N_4$, calculé %, C 63,30; H 6,58; N 14,06; trouvé %, C 62,92; H 6,64; N 14,05; ultraviolet : λ_{max} 4 000 Å (chloroforme), ε 45 800.

Les résultats de nos prochaines expériences concerneront des cyclanones et des cétones terpéniques insaturées.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(¹) H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963; *a.* p. 1996; *b.* p. 2186; *c.* p. 2866.

(²) M. DE BOTTON et H. NORMANT, *Ibid.*, 1964; *a.* 258, p. 6449; *b.* 259, p. 173; *c.* 259, p. 4054; *d.* 259, p. 4712.

(³) P. S. BAILEY, *Ber.*, 88, 1955, p. 861.

(⁴) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 459.

(⁵) P. LIPP et coll., *Ann.*, 525, 1936, p. 271; *Ber.*, 73 B, 1940, p. 1146; W. HÜCKEL et coll., *Ann.*, 549, 1941, p. 186; 575, 1951, p. 32; *Ber.*, 91, 1958, p. 198; Y. SEBE, *J. chem. Soc. Jap.*, 64, 1943, p. 909; H. KUMAGAE, *Ibid.*, 65, 1944, p. 337; Y. MATSUBARA, *Ibid.*, 78, 1957, p. 726; Y. HEYA, *Ibid.*, 80, 1959, p. 1160 et 1163; B. A. ARBUZOV, *Zhur. Obs. Khim.*, 19, 1949, p. 893; J. WOLINSKY, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 704; F. DALLACKER et coll., *Ann.*, 667, 1963, p. 50.

(⁶) G. KOMPPA et O. KOMPPA, *Ber.*, 69 B, 1936, p. 2606; I. O. OKUDA, *J. pharm. Soc. Jap.*, 71, 1951, p. 563; W. R. VAUGHAN et R. PERRY Jr, *J. Amer. chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5355; J. C. LOCICERO et R. T. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2094; D. P. ARCHER et W. J. HICKINBOTTOM, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 4197; K. ALDER et coll., *Ber.*, 93, 1960, p. 2271; S. BECKMANN et H. GEIGER, *Ber.*, 94, 1961, p. 48.

(⁷) B. A. ARBUZOV et L. A. MUKHAMEDOVA, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.*, *a.* 1954, p. 442; *b.* 1953, p. 820.

(⁸) O. ISLER, H. LINDLAR et coll., *Helv. chim. Acta*, 39, 1956, p. 249.

(⁹) L'ozonizeur utilisé est un appareil Trelligaz-Welsbach, type T 23. Les mesures polarimétriques ont été effectuées sur un appareil Perkin-Elmer 141 avec la collaboration de Mlle A. Nouaille.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Premières données géochronologiques sur les formations granitiques et cristallophylliennes de la République Centre-Africaine.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault**, Correspondant de l'Académie, **Rémy Delafosse**, **Friedrich Leutwein** et **Jacques Sonet**.

Les premiers résultats des mesures isotopiques en République Centre-Africaine mettent en relief un phénomène général de mobilisation des éléments rubidium, strontium des biotites dont les âges apparents varient entre 500 et 600 m. a. Cette mobilisation semble très réduite dans les microlines et les âges de 1000 et 1950 m. a., obtenus par la méthode Rb-Sr, s'accordent avec les datations des grandes phases orogéniques du Congo-Léopoldville.

A l'occasion des travaux de synthèse géologique en République Centre-Africaine entrepris par J. L. Mestraud (Bureau de Recherches géologiques et minières), l'un de nous (R. D.) effectua le prélèvement d'échantillons représentatifs des principaux massifs granitiques et de leur environnement cristallophyllien sur l'ensemble du territoire de la République Centre-Africaine (*fig.* 1). Les cartes géologiques de reconnaissance au 1/500 000e ont servi de base à cette étude et notamment les travaux de B. Bessoles, R. Delafosse, F. Foglierini, G. et J. Gérard, J. L. Mestraud, P. Wacrenier et J. P. Wolf (1). Les mesures géochronologiques ont été effectuées aux Laboratoires du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy.

Méthodes utilisées et précision des mesures. — Les minéraux analysés ont été obtenus par les procédés habituels à partir d'échantillons dont le poids oscillait entre 3 et 20 kg. Les travaux préliminaires d'extraction ont été conduits par le Laboratoire de Préparation mécanique des Minerais de Brazzaville et la pureté de l'extraction fut contrôlée au Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques à Nancy.

Les mesures géochronologiques mirent en œuvre deux méthodes désormais classiques : la méthode au Rb-Sr et la méthode au K-A.

Chaque attaque chimique d'un minéral analysé par la méthode au Rb-Sr conduit en général à huit âges obtenus par combinaison de deux dosages de rubidium et de quatre dosages de strontium radiogénique. Seules les analyses qui à partir de la même attaque ont fourni des âges, tous compris dans un intervalle inférieur à $\pm 10\%$ de la valeur moyenne, ont été considérées comme valables. Dans le cas contraire, une nouvelle attaque et une nouvelle série de mesures furent effectuées. Les erreurs absolues données dans le tableau de résultats indiquent l'intervalle dans lequel, à partir de la valeur moyenne, sont compris tous les résultats obtenus. Cet intervalle est nettement plus large que l'intervalle de confiance à 95 % de la méthode statistique. Le même principe a été appliqué aux « âges » obtenus par la méthode K-A (quatre âges par minéral).

Tableau des résultats.

N° de l'échantillon.	Nature géologique.	Groupe géologique.	Minéral analysé.	Rb (10^{-6}).	Sr (10^{-6}).	^{87}Sr rad (10^{-6}).	Ages (m. a.).
	I. — *Massif de Ouandja-Kotto.*						
1242-D 5 A....	Anatexite à biotite (*)	I	Biotite	1 276	11,6	3,25	612 ± 30
1243-D 5 E....	Enclave gneissique (*)	I	»	396	28,2	1,00	614 ± 50
1241-D 2 G....	Granite à deux micas de Ouandja	II	Muscovite	508	35,9	1,70	806 ± 50
			Biotite	782	25	2,00	610 ± 10
P-273........	Gneiss de la Kotto	I	»	376	41,2	1,26	818 ± 30
P-277........	» »	I	»	646	17,4	1,66	630 ± 30
	II. — *Massif de Djalle.*						
1229-DNG....	Granite de N'Daya	III	Biotite	790	22	1,85	565 ± 30
RD-51-18.....	» »	III	Microcline	204	470	0,8	987 ± 300
RD-51-5......	» de Djalle	III	Biotite	788	24,3	1,80	550 ± 10
			Microcline	137	562	1,19	1040 ± 70
	III. — *Massif de Quijoux.*						
1231-TE......	Gneiss à biotite	I	Biotite	506	16,6	1,27	602 ± 10
1218-2E......	Enclave amphibolique	II	»	480	34,5	1,06	540 ± 20
P-52-213.....	Mignatites de Quijoux	I	»	450	21,5	1,07	572 ± 40
P-52-203.....	» »	I	»	706	31,5	1,70	574 ± 25
P-52-206.....	» »	I	»	774	37,0	1,90	595 ± 50
P-52-218.....	Gneiss à amphibole	I	Microcline	114	114	1,85	1950 ± 70
	IV. — *Massif des Bongo.*						
1258-G 0......	Granite de la Gounda	II	Biotite	844	36,4	2,10	593 ± 20
P 303.........	Gneiss charnockitique de la Kaya	I	»	412	36,9	1,12	655 ± 30
304...........	Id.	I	»	763	26,8	1,83	576 ± 30
		I	»	454	37,5	1,15	620 ± 40
	V. — *Massif de Ouango.*						
1276-E.......	Enclave gneissique	II	Biotite	566	43,2	2,27	970 ± 30
1277-G.......	Granite	II	»	416	16,5	1,54	890 ± 30
	VI. — *Massif de Zouringui-Grelindji.*						
1280-G 3......	Diorite quartzique	II	Biotite	475	14,6	1,01	510 ± 30
1282-G.......	Granite	II	»	730	122	1,97	645 ± 50
1285-P.......	Pegmatite	II	»	1 215	17,2	2,7	542 ± 25
	VII. — *Massif de Bangoran.*						
1239-1G......	Granite de Bohobo	II	Biotite	624	27	1,55	597 ± 30
1238-1P......	Pegmatite	II	»	784	24,5	2,00	610 ± 15
1235-1E......	Enclave gneiss à biotite	II	»	636	29	1,56	598 ± 30
1236-2G......	Granodiorite de N'Dele	II	»	382	63	1,34	540 ± 35
1240-2E......	Enclave gneiss à biotite	II	»	876	15,9	2,17	600 ± 15

N° de l'échantillon.	Nature géologique.	Groupe géologique.	Minéral analysé.	Rb (10^{-6}).	Sr (10^{-6}).	^{87}Sr rad (10^{-6}).	Ages (m. a.).
	VIII. — Massif de Goussomali.						
1261-G.......	Granite de Goussomali, faciès hétérogène	II	Biotite	880	91	1,87	510 ± 20
1260-E.......	Enclave gneissique	II	»	978	102	2,57	630 ± 20
1263-P.......	Pegmatite	II	»	702	135	2,21	755 ± 30
1262-G.......	Granite de Goussomali, faciès homogène	II	»	856	34	1,93	540 ± 10
	IX. — Massif de Mange.						
1270-G.......	Granite de Mange	II	Biotite	1 038	132	2,32	535 ± 20
	X. — Massif de Bocaranga-Bouar.						
1290-G.......	Granite homogène de Bocaranga	III	Biotite	2 340	5,6	5,04	515 ± 5
1291-G'.......	Granite hétérogène de Bocaranga	II	»	884	56,4	2,35	640 ± 50
1292-E.......	Enclave lamprophyrique	II	»	812	253	2,22	570 ± 30
1293-TE......	Migmatites	I	»	865	14,1	2,05	565 ± 30
1296-G.......	Granite homogène de Boukaga	III	»	882	8,1	1,92	525 ± 10
1297-G.......	Granite de Bouar	II	»	1 110	8,1	2,45	530 ± 10
1287-TE......	Gneiss de Pendé	I	»	614	30,2	1,30	510 ± 35

Méthode K-A.

N° de l'échantillon.	Minéral.	K (%).	^{40}A rad (10^{15} at/g).	Ages (m. a.).
RD 5118......................	Microcline	9,58	5,8	490 ± 20
RD 51-5......................	Biotite	8,58	5,3	500 ± 20
P-52-218......................	Microcline	8,37	6,25	596 ± 20

(*) Les accolades signifient que les échantillons ont été prélevés sur le même affleurement.
G, granite; E, enclaves; P, pegmatites; TE, terrain encaissant.

Constantes de calcul :

$$\lambda^{87}\text{Rb} = 1,47.10^{-11}\,\text{an}^{-1},$$
$$\lambda\,\text{K}^{40}\text{K} = 0,585.10^{-10}\,\text{an}^{-1}.$$

Résultats. — Le tableau ci-dessus regroupe par massifs les résultats bruts obtenus. La troisième colonne précise l'appartenance géologique des échantillons selon les grandes unités définies par les auteurs déjà cités (1) : I, socle migmatique et métamorphique; II, granites métasomatiques hétérogènes; III, granites ultimes à bords circonscrits.

Interprétation des résultats. — Nature minéralogique, appartenance pétrographique, distribution géographique, méthode d'analyse sont autant de facteurs qui doivent être pris en considération pour l'interprétation des résultats géochronologiques. Du point de vue minéralogique, les

biotites représentent près de 95 % des minéraux analysés et pour dégager des faits valables statistiquement, ce sont surtout les résultats des mesures sur ces biotites qui doivent être pris en considération.

L'examen rapide du tableau ci-dessus montre que plus de 80 % des « âges-biotite » ont des valeurs moyennes comprises entre 500 et 600 m. a. Quatre âges s'écartent sensiblement de cet intervalle, les âges de 970 et 890 m. a. du massif de Ouango, l'âge de 818 m. a. d'un gneiss de la Kotto et celui de 755 m. a. d'une pegmatite du massif de Goussomali.

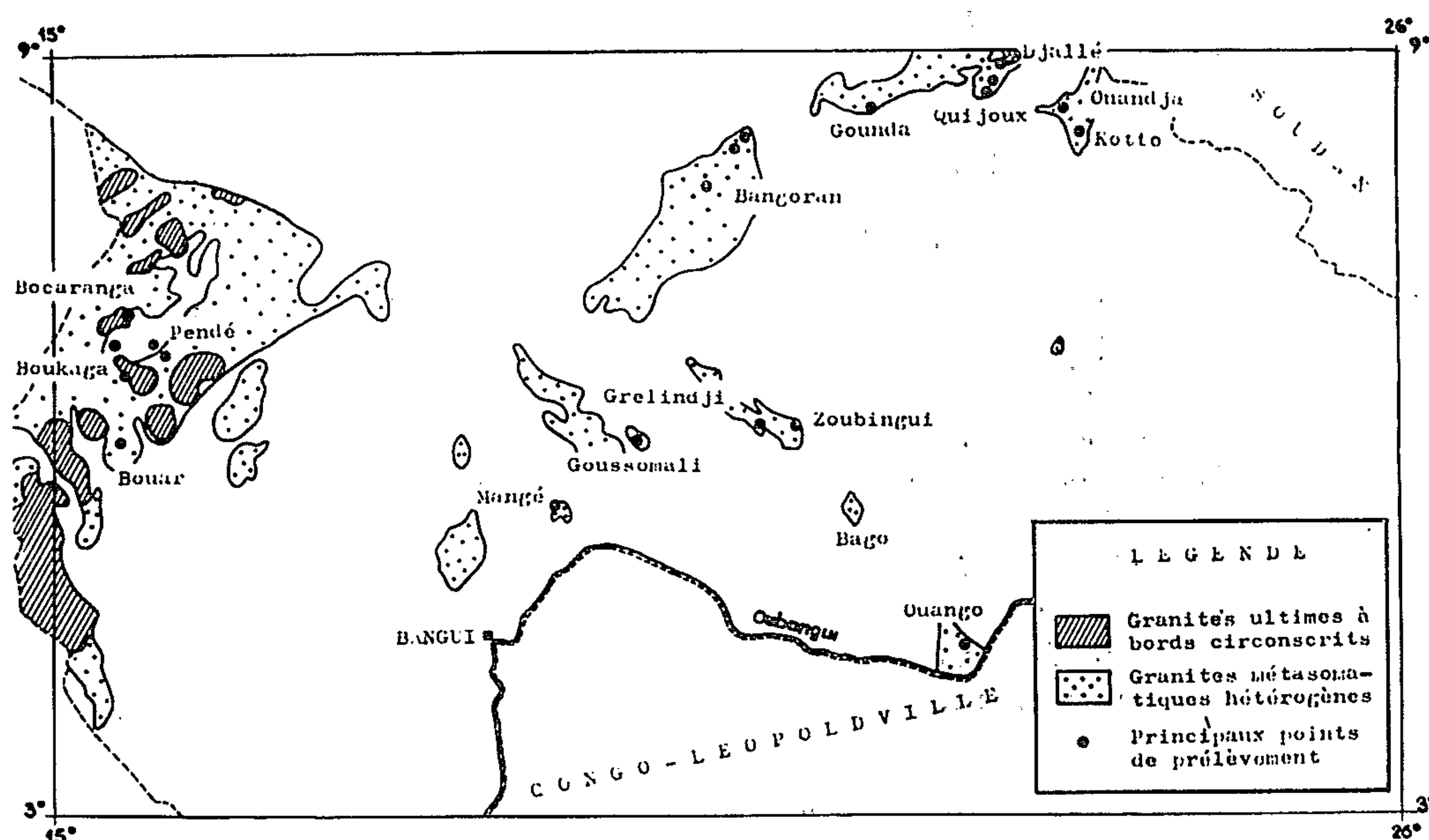


Fig. 1. — Carte générale des prélèvements en République Centre-Africaine.

Les histogrammes de fréquence (*fig.* 2) des âges de l'intervalle 500-600m.a. établis à partir de leurs valeurs moyennes suscitent les remarques suivantes :

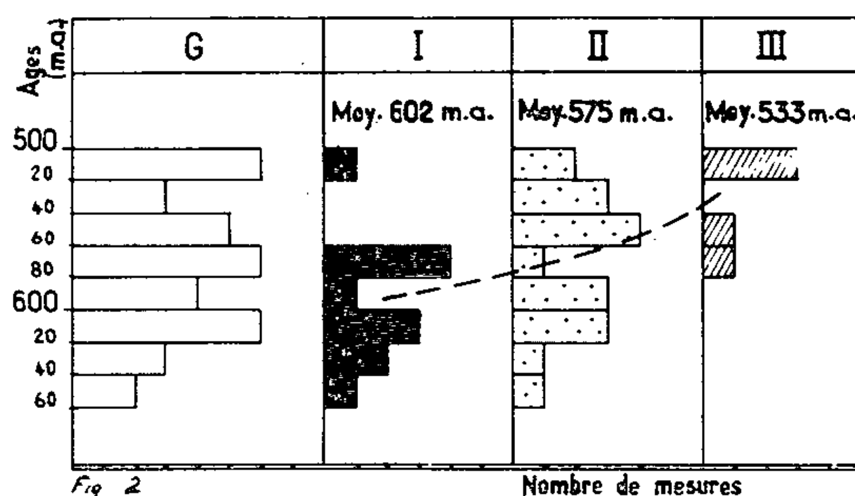
— compte tenu de la précision des analyses, les groupes géologiques ne peuvent se différencier les uns des autres par les seules déterminations des « âges-biotite » de leurs formations (*fig.* 2). Il est tout au plus possible, sous réserve de la valeur de calculs statistiques basés sur un nombre restreint d'échantillons (notamment ceux du groupe des granites récents) de déterminer pour un échantillon, ses probabilités d'appartenance aux différents groupes géologiques;

— les groupes géologiques paraissent s'échelonner statistiquement dans le « temps mesuré » conformément à la succession chronologique relative établie sur le terrain. Les moyennes de toutes les mesures obtenues pour les groupes I, II et III sont respectivement de 602, 575 et 533 m. a.

Du point de vue distribution géographique des résultats, il est à noter que les âges les plus élevés sont situés vers l'Est de la République Centre-Africaine. Ils semblent, à l'échelle de ce territoire, apparaître brusquement, mais les mesures sont trop peu nombreuses pour permettre de définir une

limite avec une précision suffisante. A l'inverse les âges-biotite des granites ultimes sont plus homogènes et plus faibles dans l'Ouest que dans l'Est.

Le problème de ces âges en fonction de la nature pétrographique de l'échantillon est beaucoup plus complexe. Il faut toutefois noter que les âges apparents des pegmatites sont généralement plus élevés que ceux des granites auxquels elles sont associées. Il en est de même de l'âge des enclaves par rapport à celui du granite où elles ont été prélevées, sauf dans le cas de l'enclave lamprophyrique du massif de Bocaranga, plus jeune que le granite encaissant. Ces résultats sont toutefois, pour les enclaves, en accord avec les études pétrographiques et les observations de terrain qui permettent de conclure à leur double origine : septa de formations antérieures à la granitisation dans le premier cas, ségrégations ou différenciations postérieures dans le second.



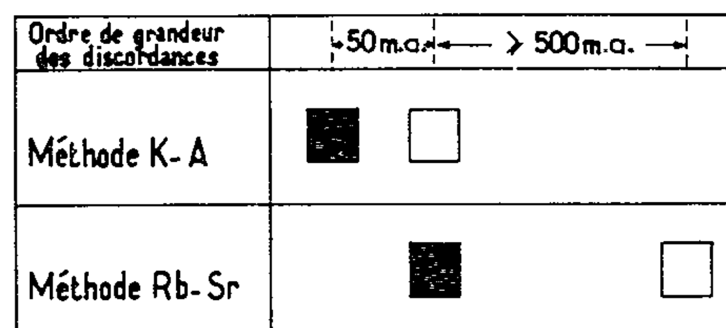


Fig 3

■ : "Âge-biotite"

□ : "Âge-microcline"

Fig. 2. — Histogrammes de fréquence des âges-biotite compris entre 500 et 600 m. a (I, II, III : groupes géologiques).

Fig. 3. — Représentation schématique des discordances des âges apparents.

Les âges microcline déterminés par la méthode Rb-Sr sont nettement discordants avec les résultats précédents, et toujours nettement plus élevés. Compte tenu de la précision des mesures et de la faible quantité d'échantillons analysés, ils mettent en évidence l'existence de deux groupes d'âges : un âge vers 1000 m. a. (éch. RD 51-18 et RD 51-5) des formations du groupe des granites ultimes, un âge vers 1950 m. a. (éch. P-52 218) des formations du « socle ». Cette chronologie est encore ici en accord avec la chronologie relative des formations de ces deux groupes.

Du point de vue de la comparaison des résultats obtenus par les méthodes au Rb-Sr et au K-A, les résultats ci-dessus soulignent les faits suivants (*fig.* 3) : les âges-biotite au K-A sont en général plus faibles mais du même ordre de grandeur que les âges-biotite au Rb-Sr; les âges microcline au K-A sont concordants avec les âges-biotite au Rb-Sr, mais nettement plus faibles que les âges microcline au Rb-Sr.

Conclusions. — La majorité des âges déterminés sur les échantillons des formations de la République Centre-Africaine s'échelonnent entre 500 et 650 m. a. Ces formations sont toutefois, pour la plupart, d'âge réel plus ancien. Les faciès pétrographiques profonds, le style tectonique de

la région étudiée ne s'apparentent en effet pas du tout aux faciès et style de l'orogenèse katangienne (520-620 m. a.) (3). Il est donc nécessaire de supposer un processus de rajeunissement dont les manifestations se sont fait sentir sur de grandes surfaces. Les mesures isotopiques soulignent certains effets géochimiques de ce processus, et les discordances d'âges apparents enregistrées sur les minéraux d'une même roche traduisent sans doute une certaine mobilité des éléments rubidium et strontium engagés dans les structures des biotites et de l'élément ^{40}A des biotites ou microclines. Un tel processus a déjà été reconnu au Dahomey par M. Bonhomme (2) et au Congo-Léopoldville par L. Cahen (3). Si les limites de son aire d'extension ne sont pas connues avec précision, les régions les plus orientales semblent avoir échappé à son influence. Mais pour ces dernières, les mesures comprises toutes entre 800 et 1000 m. a. restent trop peu nombreuses pour lier leurs formations aux événements post-tectoniques de la chaîne kibarienne-urundienne du Congo-Léopoldville, d'autant plus que l'âge à 1950 m. a. d'un microcline laisse pressentir l'existence de formations plus anciennes. Toutefois, l'accord des résultats précédents, avec les résultats publiés par L. Cahen (3) et relatifs aux chaînes kibarienne (800-1100 m. a.) et kibalienne (antérieure à 1850 m. a.) mérite d'être noté.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Publ. Dir. Min. et Géol. de l'A. E. F., Inst. Rech. Géol. et Min. de Brazzaville, Bur. Rech. Géol. et Min.; Not. explic. et Cart. Géol. au 1/500 000e des feuilles : J. P. Wolff, *Yalinga-Est*, 1963; B. Bessoles, *Yalinga-Ouest*, 1953; F. Foflierini et J. L. Mestraud, *Bangui-Est*, 1958; J. L. Mestraud, *Bangassou-Ouest*, 1953; J. Gérard, *Bossangoa-Est*, 1963; R. Delafosse, *Fort Archambault-Est, Ouanda-Djalle-Est et Ouest*, 1960; G. Gérard, *Beeberati-Ouest*, 1953; J. P. Wolff, *Nola*, 1962.

(2) M. Bonhomme, *Contribution à l'étude géochronologique de la plate-forme de l'Ouest Africain* (*Ann. Fac. Sc. Clermont*, no 5, 1962, 60 pages).

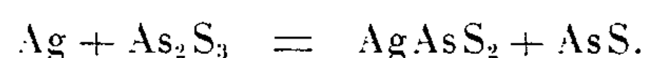
(3) L. Cahen, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 85, no 6, 1963, p. B 183-195.

(B. P. no 682, *Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MINÉRALOGIE. — *Obtention de la smithite et de la miargyrite par frittage.* Note (*) de M. **Robert Pastant**, présentée par M. Jean Wyart.

Obtention de la smithite $AgAsS_2$ et de la miargyrite $AgSbS_2$ par frittage entre 300 et 400°C de l'argent avec l'orpiment et du trisulfure d'antimoine.

Deux minéraux répondent à la formule $AgAsS_2$, la tréchmanite et la smithite ([1]); nous avons essayé d'obtenir cette composition par frittage du métal avec l'orpiment suivant l'équation



$$Ag + As_2S_3 = AgAsS_2 + AsS.$$

La poudre d'argent « Prolabo » se montre formée de grains de formes et de dimensions très variées, ces dernières n'excédant pas 15 µ; on y distingue des globules de grande taille, des aiguilles, des dendrites et enfin des formations très déchiquetées dont la plus petite dimension est voisine du micron. L'orpiment, d'abord sommairement broyé, a été examiné au microscope : les grains complètement transparents sont rares; d'autres ne le sont que partiellement, étant recouverts par endroits d'une sorte d'enduit presque opaque, masquant les teintes de polarisation et apparaissant orangé terne entre nicols croisés; la plupart, enfin, présentent uniquement cette teinte sur la totalité de leur surface. Une pulvérisation plus poussée a été obtenue par un vibro-broyeur de laboratoire à disque oscillant, utilisé pendant 30 s; presque tous les grains sont devenus subcirculaires mais de tailles différentes, 4 à 5 µ pour les petites, 25 µ pour les grandes. La proportion des grains non transparents semble augmentée.

Le mélange des poudres est fait au mortier d'agate suivant les proportions de l'équation; il est divisé en deux parts. La première est comprimée dans un cylindre d'acier à 6 000 kg/cm^2; l'aggloméré ainsi obtenu est posé dans une nacelle de porcelaine, poussée ensuite au milieu d'un tube laboratoire en verre pyrex, à axe horizontal. Un thermomètre à mercure, régulateur par contact, coudé à angle droit, est disposé coaxialement au tube laboratoire pour sa partie horizontale par traversée à frottement dur de la lumière centrale d'un bouchon de caoutchouc obturant ce tube; le réservoir du thermomètre est placé juste au-dessus du comprimé à fritter. Un courant d'azote est maintenu dans l'enceinte pendant la durée de l'expérience; seule la partie médiane du tube laboratoire est soumise au chauffage. La température désirée est atteinte en 4 h, puis maintenue par le système de régulation; le refroidissement progressif dure 3 jours.

Après une nuit à 294°C, un dépôt jaune et orangé a été observé sur la paroi intérieure du tube laboratoire aussi bien à l'entrée qu'à la sortie du four; le refroidissement a été commencé aussitôt.

La deuxième part du mélange subit les opérations pratiquées sur la première, dans un creuset d'argent, selon une technique déjà décrite ([2a]) avec en plus une pression à chaud de 2 500 kg/cm², un peu en-dessous de 290°C pendant 4 jours.

Le frittage simple donne un aggloméré orangé très légèrement rabattu de noir, non cassable à la main, à parois anfractueuses et fendillées. Le mélange pressé dans le creuset d'argent a largement attaqué celui-ci en donnant un produit noir contenant presque trois fois plus de métal qu'il en avait été mis sous forme de poudre dans la composition initiale. Quel que soit l'endroit du prélèvement (central ou périphérique) le radiogramme par la méthode de Debye-Scherrer, avec la radiation K_α du fer indique la présence de l'argentite Ag_2S sans intérêt dans cet essai. Le radiogramme de l'aggloméré orangé peu contrasté, ne montre pas de raies de diffraction aux grands angles; le relevé des huit raies les plus intenses est donné ci-dessous :

$\frac{I}{I_0}$	Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$	Distances (Å).	h, k, l.
8	3,19	80	3,21	3 2 0
9	2,81	100	2,82	$\bar{6}$ 0 2 6 0 0
10	2,71	60	2,72	$\bar{1}$ 2 4
3	1,97	30	1,98	4 0 6 5 1 5
4	1,95	50	1,95	2 2 6 7 1 3
1	1,69	40	1,70	Pas indexé
1	1,66	40	1,66	» »
1	1,60	40	1,61	» »

Les deux premières colonnes correspondent respectivement aux intensités évaluées visuellement de 10 à 1, et aux distances réticulaires du radiogramme de l'aggloméré; les trois autres sont la reproduction de la fiche A. S. T. M. de la smithite réduite aux huit distances du « Fink inorganic index to the powder diffraction file » (1963) ([3]). Cet index se limite aux huit raies les plus intenses du corps, supérieures ou égales à 30. On remarque que les valeurs des distances réticulaires sont en meilleur accord avec celles de la fiche que les intensités.

L'observation microscopique qui avait été faite en lumière transmise sur les constituants initiaux l'a été par transmission sur les agglomérés obtenus. Celui pressé à chaud montre une plage blanche, continue avec des mouchetures noirâtres et de nombreuses raies, très faiblement biréflectente; en l'absence sur la section d'un minéral de comparaison la détermination serait impossible sans le secours de l'examen aux rayons X qui indique l'argentite; la réaction est complète, ce qui n'est pas le cas pour l'autre préparation où l'argent, non attaqué se présente sous forme

d'îlots aréolaires réunis entre eux par des trabécules issus de la partie centrale de ceux-ci; le métal, beaucoup plus dur est en relief sur le composé jaune rouge élaboré à son contact; comme le signale Ramdohr l'étude microscopique de la smithite en temps que minerai n'a pas encore été faite ([10]). L'aspect de la poudre est jaune (orpiment) pour le mélange initial, gris noir pour l'essai pressé à chaud, brun rouge pour l'autre; les grains de ce dernier examinés par transmission sont opaques; en ajoutant l'éclairage par réflexion ils apparaissent brun rouge; l'argent n'est pas visible en général; le sulfure enrobe donc les grains de métal et le broyage ne rompt pas le contact, sauf sur certains très rares où apparaissent de petites plages métalliques. Les abrasifs utilisés pour faire la section polie décapent le métal en surface, ce qui explique l'aspect différent des deux observations.

A la suite de ce résultat positif nous avons remplacé l'orpiment par du trisulfure d'antimoine très pur (« luminescent grade ») jouant le rôle de la stibine, dans le but de former la miargyrite $AgSbS_2$ et sans préjuger de la composition du second produit de la réaction : le réalgar de la première équation. Les agglomérés ont été faits dans les mêmes conditions que pour le premier mélange; l'un a été chauffé à 396°C pendant 24 h et l'autre à 498°C pendant 12 h avec observation pour ce dernier d'un dépôt rouge et brun noir sur la paroi amont et aval du tube laboratoire. Le premier est noir et a gardé sa forme cylindrique; l'autre présente une déformation de sa face inférieure laquelle a moulé le fond de la nacelle de porcelaine. Leurs radiogrammes ne présentent pas de différences sensibles; le relevé donné ci-dessous est valable pour les deux.

Les trois dernières colonnes sont la copie de la fiche A. S. T. M. de la miargyrite (échantillon de Braunsdorf, Saxe) jusqu'à la plus petite distance

$\frac{I}{I_0}$	Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$	Distances (Å).	h, k, l.
8	3,43	90	3,45	2 1 1
4	3,14	20	3,19	0 0 4
4	3,09	20	3,10	4 0 $\bar{2}$
10	2,88	100	2,89	2 1 $\bar{3}$
9	2,74	80	2,75	4 0 2
4	2,01	40	2,01	2 1 5
4	1,96	40	1,96	6 $\bar{1}$ $\bar{1}$
3	1,90	30	1,91	4 0 $\bar{6}$
3	1,68	30	1,68	6 1 3 2 1 $\bar{7}$
2	1,59	20	1,59	0 0 8
2	1,54	20	1,54	8 0 $\bar{4}$
1	1,41	5	1,42	2 3 1
2	1,37	10	1,37	8 0 4
2	1,28	0,2	Harcourt (*)	
2	1,25	0,2	»	

(*) La raie la plus intense a été notée 5 par cet auteur.

donnée; ensuite il s'agit d'un échantillon de Zacatecas, Mexique ([5]) lequel cadrait mieux avec notre relevé pour la plupart des distances, mais sans indexation; aussi avons nous reproduit, de préférence, la fiche A. S. T. M. ([3]).

La section polie de l'aggloméré obtenu à 396°C montre au faible grossissement (immersion huile) un fond continu gris bleu, à très rares endroits pléochroïques, semé de quelques plages jaunâtres, et criblé de grosses taches noires globuleuses, quelquefois découpées ou fenêtrées. Entre nicols croisés, le fond se fragmente en plages très inégalement biréflectentes mais que nous pouvons rapporter à Sb_2S_3 dont il existe plusieurs modifications comme l'indique Prouvost ([6]) mais non représenté sur le radiogramme; les plages jaunâtres correspondent aux grains d'argent non attaqués et quelques plages noires deviennent rouge sombre. Au fort grossissement des amas de petits cristaux noirs de l'ordre du micron apparaissent à l'intérieur de quelques formations globuleuses; par croisement des nicols, les réflexions internes les font paraître rouge foncé; Ramdohr mentionne cette couleur pour la miargyrite en fines esquilles ([4b]).

En conclusion, nous voyons à nouveau, dans le cas du mélange argent-orpiment, que la pression à chaud, empêche la formation du sulfoarséniure du métal, comme cela avait été le cas pour le cuivre et le réalgar; elle conduit ici au sulfure d'argent et dans l'autre cas à l'arséniure de cuivre. Son absence permet l'élaboration du composé ternaire dans les deux cas ([2b]).

Remarquons qu'il est heureux que les diagrammes de poudres fournissent la quasi-totalité des distances réticulaires du composé qu'on cherchait à obtenir, la smithite et la miargyrite, et pas celles des autres constituants pourtant encore présents. L'examen microscopique rend compte de ce fait (réaction incomplète) sans permettre une détermination sûre du composé désiré surtout pour le premier.

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) G. F. Herbert Smith et G. T. Prior, *Min. Mag.*, 14, 1907, p. 293.
([2]) *a.* R. Pastant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4243; *b. Ibid.*, 258, 1964, p. 1546.
([3]) American Society for Testing Materials.
([4]) *a.* P. Ramdohr, Traité : *Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen*, 1960, p. 669. *b. Ibid.*, p. 611.
([5]) G. Alan Harcourt, *Amer. Mineral.*, 27, 1942, p. 91.
([6]) J. Prouvost, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 228.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur l'activité superficielle d'une kaolinite en présence d'une solution diluée d'acide nitrique.* Note (*) de MM. **Jean Lacroix** et **Gérard Michel**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de l'action d'un acide en solution diluée sur une kaolinite permet de différencier, dans cette argile, deux sites doués de réactivités chimiques dissemblables et d'en évaluer les importances relatives.

Une kaolinite, répondant très sensiblement à la composition théorique $(OH)_4Al_2Si_2O_5$, a été broyée dans un mortier en agate, pendant des temps différents, afin d'obtenir des lots de granulométrie variable.

La détermination de la surface spécifique de ces poudres conduit aux valeurs inscrites dans la deuxième colonne du tableau I.

TABLEAU I.

Durée du broyage (mn).	Surface spécifique (m^2/g).	Al^{3+} (ml N/10/5 g).	Al^{3+} (ml N/10/1 g).
0 (kaolin non broyé)	20,3	0,5	0,1
15	25,5	9,1	1,82
30	30,5	17,9	3,58
60	41,7	40,0	8,0
120	51,3	62,0	12,4

Pour chaque lot, des échantillons de 5 g sont traités par des quantités croissantes d'acide nitrique N/10, sous volume constant. Après un contact de 24 h dont 8 h d'agitation continue, on détermine, dans les solutions séparées par centrifugation, les teneurs en ions Al^{3+} et en ions H^+ [(1), (2)]; on représente graphiquement les variations de ces teneurs en fonction des quantités d'acide apportées, l'unité de mesure étant le millilitre de solution N/10.

La figure 1, relative au lot de kaolinite broyée pendant 30 mn, montre que les points expérimentaux sont situés sur des segments de droite.

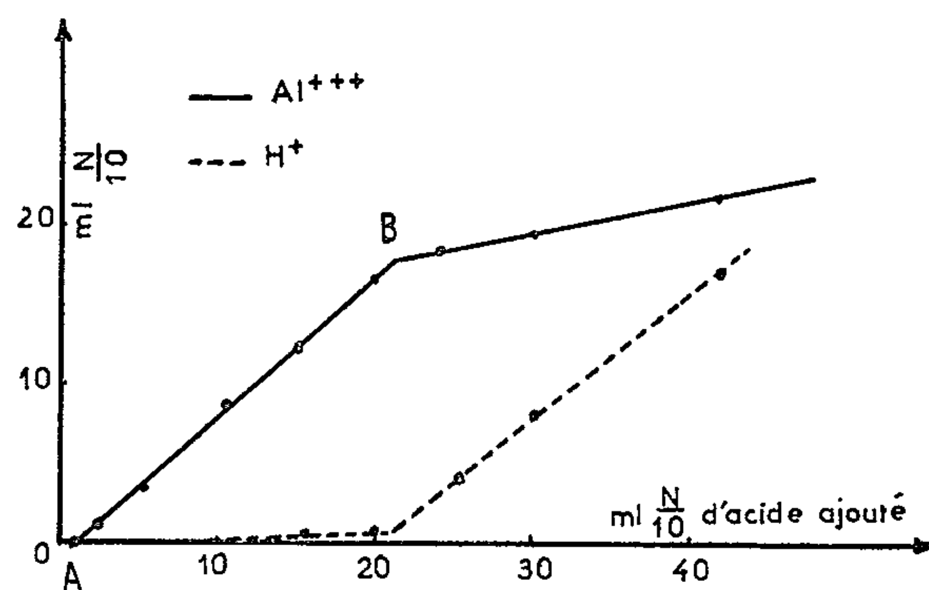


Fig. 1.

Le premier segment $\overline{OA}$, de coefficient angulaire nul, mesure sensiblement la très petite quantité d'ions métalliques autres que l'aluminium déplacés par les ions H^+ et passés en solution. Les deux autres segments, relatifs aux teneurs des solutions en Al^{3+}, ont des pentes très différentes et s'articulent en un point B d'abscisse 20,7. Au-delà du point B, le relèvement brusque et très important de l'acidité libre indique une discontinuité très nette dans le régime de l'attaque, l'extraction de l'aluminium devenant beaucoup plus difficile; en conséquence, l'ordonnée 17,9 du point B représente la quantité d'aluminium « superficiel » passant *très facilement* en solution à l'état d'ions Al^{3+}, par action d'un acide très dilué ([3]).

Les graphiques analogues au graphique de la figure 1 établis pour les autres lots de kaolinite permettent de déterminer, dans chaque cas, les points homologues du point B et par conséquent les quantités [Al] d'aluminium « superficiel ». Les résultats figurent dans la troisième colonne du tableau I.

Si maintenant, nous construisons un graphique (*fig.* 2) en portant en abscisses les valeurs [Al], ramenées au gramme (quatrième colonne du tableau I), et en ordonnées les surfaces spécifiques S, les points expérimentaux s'alignent très sensiblement sur une droite qui rencontre l'axe des ordonnées en un point C. L'équation de cette droite est

$$S = \overline{OC} + k[Al], \qquad (1)$$

k étant une constante.

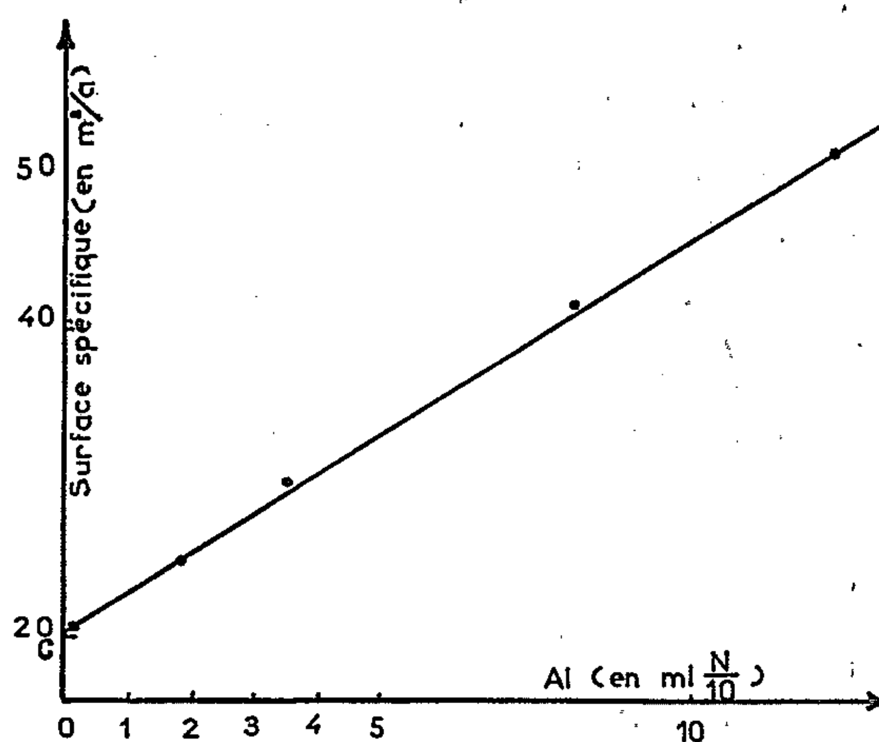


Fig. 2.

La signification de cette relation peut être précisée grâce aux considérations suivantes :

La kaolinite non broyée a une surface spécifique dont la valeur est très légèrement supérieure à celle mesurée par $\overline{OC}$ (20,3 contre 20); d'autre part, son activité aluminique est très faible et le broyage augmente beaucoup cette activité. Il faut en conclure que la kaolinite présente,

avant sa pulvérisation, une grande prédominance de surfaces ayant vis-à-vis des acides dilués un comportement bien différent de celui des surfaces nouvelles créées par le broyage. L'échantillon en expérience étant dans son ensemble bien cristallisé et constitué pour la plus grande part par des lamelles minces assez étendues, l'importance relative des surfaces basales est beaucoup plus grande que celle des surfaces latérales; on en déduit que les couches octaédriques Al des surfaces libres basales en contact avec la solution diluée d'un acide fort ne doivent subir aucune action à caractère proprement chimique : leur « activité aluminique » est nulle.

Le broyage, sans modifier sensiblement l'étendue S_b des surfaces basales, augmente la valeur S_l des surfaces latérales; sur les cassures produites, les atomes d'aluminium, déséquilibrés, passent très facilement en solution par action d'un acide dilué.

En définitive, nous pouvons écrire :

$$S = S_b + S_l. \quad (2)$$

S_b est un terme constant dont la valeur est donnée par la longueur du segment $\overline{OC}$. D'après (1), S_l s'identifie à $k\,[\mathrm{Al}]$.

Les considérations précédentes suggèrent que, dans les limites de granulométrie et de concentration en acide de nos déterminations, la profondeur de l'attaque des couches latérales superficielles est toujours la même. Dans ces conditions, la détermination de [Al] permet une évaluation simple et précise de ces surfaces.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4e série, 51, 1932, p. 668-670.

(2) S. Lacroix, *Anal. Chim. Acta*, 1, 1957, p. 3.

(3) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 3, 1936, p. 2063-2068.

(*Laboratoire de Chimie du Sol,*
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur une généralisation des formules de Rice et leur application à la détermination des densités spectrales.* Note (*) de M. **Gabriel Coupry**, transmise par M. Robert Mazet.

Il s'agit tout d'abord d'étendre à des processus stationnaires de fonctions de répartition quelconques les formules proposées par Rice en 1945 pour les processus stationnaires gaussiens. Ces formules, qui déterminent le nombre moyen de zéros par sec. d'une fonction aléatoire de t, sont à la base d'une nouvelle méthode, précise et rapide, d'obtention des densités spectrales. Une planche en annexe permettra une comparaison des densités spectrales mesurées par la méthode classique de filtrage et par la méthode des zéros.

1. Considérant un processus aléatoire stationnaire $f(t)$, M. Kac ([1]) et S. O. Rice ([2]) ont montré que la probabilité pour que la fonction $f(t)$ s'annule dans un intervalle $(t, t, + dt)$ était donnée par la formule

$$dp' = dt \int_0^{+\infty} \eta p(0, \eta)\, d\eta, \tag{1}$$

où $p(\xi, \eta)$ est la densité de probabilité du couple de variables aléatoires

$$\xi = f(t), \qquad \eta = f'(t),$$

d'écarts-types respectifs σ et σ'.

Si nous appelons $p(\alpha, \beta)$ la densité de probabilité des deux variables réduites

$$\alpha = \frac{\xi}{\sigma}, \qquad \beta = \frac{\eta}{\sigma'},$$

la densité de probabilité $p(\xi, \eta)$ pourra s'écrire

$$p(\xi, \eta) = \frac{1}{\sigma\sigma'} \tilde{p}\left(\frac{\xi}{\sigma}, \frac{\eta}{\sigma'}\right).$$

Si l'on reporte cette expression dans l'équation (1), il vient :

$$\frac{dp'}{dt} = \frac{1}{\sigma\sigma'} \int_0^{+\infty} \eta \tilde{p}\left(0, \frac{\eta}{\sigma'}\right) d\eta.$$

Par un changement de variable évident, on en déduit le nombre moyen de zéros par seconde :

$$N = \frac{\sigma'}{\sigma} \int_0^{+\infty} \beta \tilde{p}(0, \beta)\, d\beta,$$

l'intégrale ne faisant intervenir que la densité réduite de probabilité.

Dans le cas général où $f(t)$ et $f'(t)$ peuvent être considérées comme deux variables stochastiquement indépendantes, on peut poser

$$\tilde{p}(\alpha, \beta) = f_1(\alpha) f_2(\beta)$$

et

$$N = \frac{\sigma'}{2\sigma} f_1(0)\,\mu_2,$$

μ_2 étant le premier moment absolu de la variable β.

Exprimant classiquement σ et σ' en fonction du spectre de puissance $\Phi(f)$ de $f(t)$, il vient la formule générale :

$$N_0 = \frac{1}{2\pi^2 \mu_2 f_1(0)} \left[\frac{\int_0^{+\infty} f^2 \Phi(f)\, df}{\int_0^{+\infty} \Phi(f)\, df} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

qui redonne comme cas particulier la formule de Rice relative aux processus gaussiens :

$$N_0^2 = \frac{\int_0^{+\infty} f^2 \Phi(f)\, df}{\int_0^{+\infty} \Phi(f)\, df}. \tag{3}$$

2. Les formules de Rice et leur généralisation permettent de définir une méthode pratique d'obtention des densités spectrales. Pour alléger l'exposé, la démonstration sera faite pour des processus gaussiens, c'est-à-dire à partir de la formule (3).

Alors qu'habituellement les formules de Rice servent à prévoir le nombre moyen de zéros à partir de la connaissance du spectre de puissance, nous allons chercher à déterminer le spectre de puissance à partir des zéros de la fonction.

Supposant que la fonction $f(t)$ soit envoyée dans un filtre passe-bas caractérisé par une fréquence de coupure f, le carré $N_0^2(f)$ du nombre de zéros sera une fonction de la fréquence f :

$$N_0^2(f) = \frac{\int_0^{f} \alpha^2 \Phi(\alpha)\, d\alpha}{\int_0^{f} \Phi(\alpha)\, d\alpha}. \tag{4}$$

Posant, pour simplifier,

$$\Phi_1(f) = \int_0^{f} \Phi(\alpha)\, d\alpha,$$

nous obtenons, par dérivation de la formule (4) :

$$\frac{\partial N_0^2}{\partial f} = \frac{f^2 \Phi(f)\, \Phi_1(f) - \Phi(f) \int_0^{f} \alpha^2 \Phi(\alpha)\, d\alpha}{\Phi_1^2(f)},$$

soit, en nous servant de la relation (4) :

$$\frac{\partial N_0^2}{\partial f} = \frac{[f^2 - N_0^2]\, \Phi(f)}{\Phi_1(f)}. \tag{5}$$

Par inversion de cette formule, il vient :

$$\Phi(f) = \frac{\partial N_0^2}{\partial f} \frac{\Phi_1(f)}{f^2 - N_0^2}.$$

Le processus d'obtention du spectre de puissance est le suivant : on calcule la fréquence de coupure f à une valeur initiale f_0 et l'on mesure $N_0^2(f_0)$. On amène ensuite la fréquence de coupure à la valeur

$$f_1 = f_0 + \delta f.$$

On mesure $N_0^2(f_1)$ et l'on pose arbitrairement

$$\Phi_1(f_1) = 1.$$

Des mesures de N_0^2 à f_0 et f_1 on déduit $\partial N_0^2/\partial f$ et

$$\Phi(f_1) = \frac{\partial N_0^2}{\partial f} \frac{1}{f_1^2 - N_0^2}.$$

Pour effectuer le pas suivant, correspondant à

$$f_2 = f_1 + \delta f,$$

on mesure $N_0^2(t_2)$, on en déduit $\partial N_0^2/\partial f$, et, comme

$$\Phi_1(f_2) = 1 + \Phi(f_1)\,\delta f,$$

il vient :

$$\Phi(f_2) = \frac{\partial N_0^2}{\partial f} \frac{1 + \Phi(f_1)\,\delta f}{f_2^2 - N_0^2}.$$

D'une manière générale, à la fréquence

$$f_n = f_0 + n\,\delta f$$

correspond le spectre de puissance

$$\Phi(f_n) = \frac{\partial N_0^2}{\partial f} \frac{\Phi_1(f_{n-1}) + \Phi(f_{n-1})\,\delta f}{f_n^2 - N_0^2}.$$

Cette méthode, qui permet d'itérer pratiquement la densité spectrale, ne donne cette fonction qu'à un facteur près. Cette indétermination est levée en mesurant effectivement $\Phi_1(f_N)$ pour une fréquence de coupure f_N. $\Phi_1(f_N)$ n'est autre que l'écart-type correspondant de $f(t)$ filtrée à la fréquence f_N.

3. Les avantages de cette méthode sont les suivants :

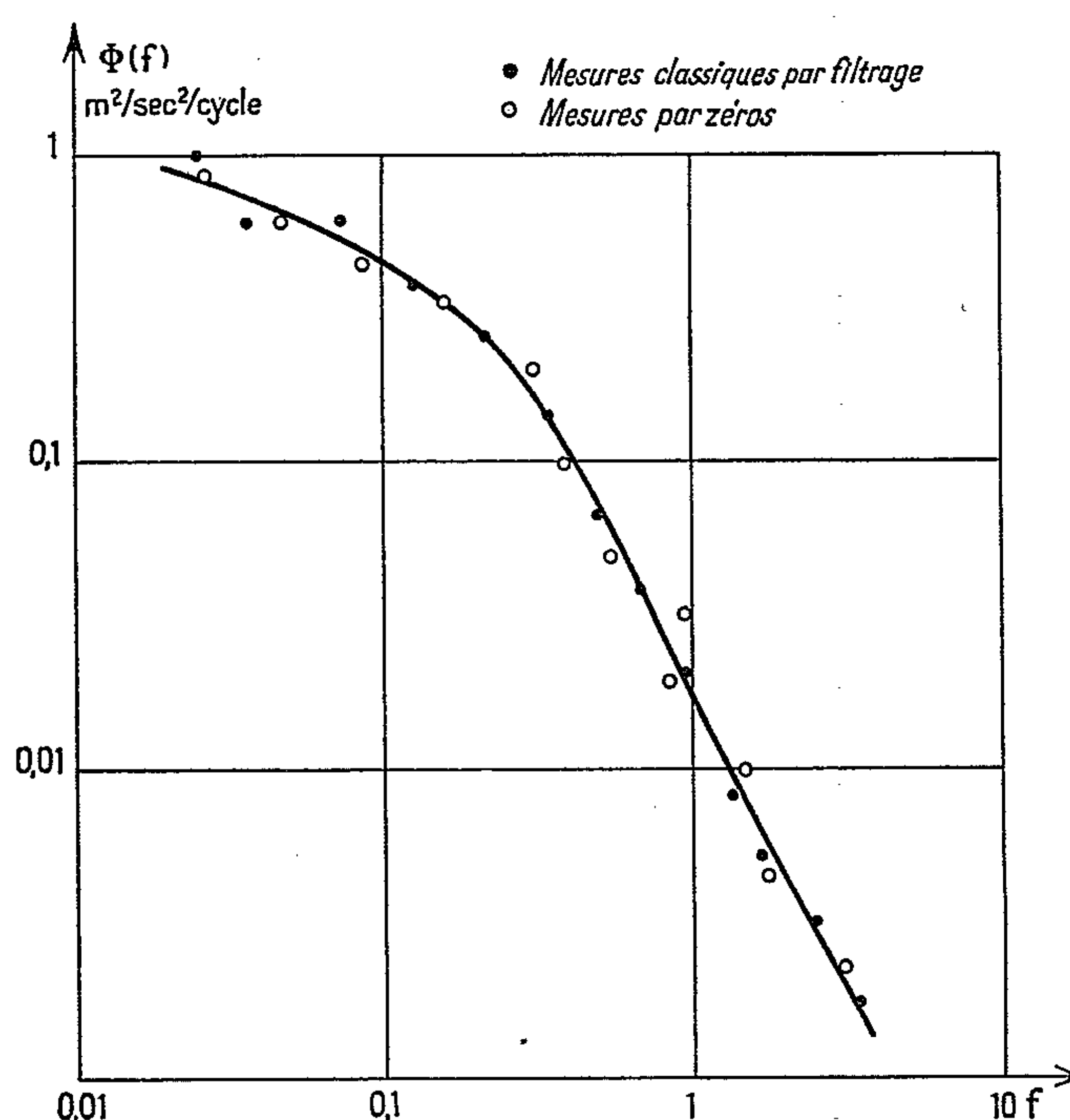
a. L'emploi de filtres très sélectifs, dont les étalonnages sont délicats et souvent infidèles est évité.

b. Tout défaut du signal étudié est d'influence limitée et ne produit pas l'effet désastreux d'une réponse transitoire de filtre sélectif.

c. La seule mesure nécessitant un étalonnage est celle de $\Phi_1(f_N)$ pour le « cadrage » de la densité spectrale.

d. Les formules de Rice ainsi employées assurent un « prewhitening » pratique sans lequel la mesure de spectres très rapidement évolutifs est entachée de lourdes erreurs.

e. Les seules mesures effectuées sont celles d'un nombre de zéros. Faites avec des compteurs à impulsions, elles sont entachées d'une erreur relative de l'ordre de 1/N, N étant le résultat du comptage. (Pour des dépouillements de turbulence, cette erreur est inférieure à 1/100).



La figure ci-dessus présente une comparaison des densités spectrales relatives à la turbulence atmosphérique obtenues par la méthode classique de filtrage et par la méthode des zéros. On voit que la dispersion des points obtenus est du même ordre (elle est nettement meilleure, par la seconde, aux basses fréquences).

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) M. Kac, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 49, 1943, p. 314-320.

(2) S. O. Rice, *Mathematical Analysis of random noise*, I et II; *Bell. Syst. Techn. J.*, 23, n° 3, 1944, p. 282-332; III et IV, 24, n° 1, 1945, p. 46-156.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

IONOSPHÈRE. — *Les perturbations ionosphériques à début brusque (P. I. D. B.) et les émissions chromosphériques (type IV).* Note de M. **Fernand Carbenay**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le 18 novembre 1936, une réunion due à l'initiative de R. Jouaust, présidée par M. Ch. Maurain (à l'époque Directeur de l'Institut de Physique du Globe) et comprenant en outre L. d'Azambuja, R. Bureau, le Commandant Garnier, R. Jouaust et J. Maire, eut pour résultat, après confrontation des enregistrements d'atmosphériques et de trafic radiotélégraphique, d'établir la simultanéité de phénomènes, provoqués par les éruptions chromosphériques et observés pour la première fois, en France, par J. Maire concernant les évanouissements brusques sur ondes courtes (décamétriques) et par R. Bureau pour les renforcements brusques sur ondes longues (kilométriques) (1).

A. Boischot a désigné, en 1957, par « émission de type IV » un type de rayonnement, accompagnant certaines éruptions chromosphériques, observé avec le grand interféromètre de Nançay (2). Ce rayonnement, écrit-il, a toujours lieu après une éruption chromosphérique; il prend naissance sur 169 MHz après la fin du grand sursaut, augmente d'intensité pendant 20 à 40 mn, puis diminue plus lentement pour disparaître après quelques heures.

Nous avons recherché, avec le concours de M. Bertrand, si à chaque émission type IV correspond une perturbation ionosphérique à début brusque (P. I. D. B.) caractérisée soit par un renforcement du niveau moyen des atmosphériques sur ondes kilométriques, soit par un évanouissement de réception des ondes décamétriques.

La documentation relative aux émissions de type IV nous a été communiquée par le Service solaire de l'Observatoire de Meudon.

Les P. I. D. B. ont été observées sur les enregistrements de niveau d'atmosphériques et de champ d'émissions étalonnées du Réseau du Centre National d'Études des Télécommunications ou mentionnées dans le *Bulletin Solaire du Bureau of Standards* dont nous n'avons disposé que d'une partie, ou signalées par divers Centres de réception tels que Noiseau, Villecresnes, Bureau Central Radiotélégraphique, Service des Transmissions de la Météorologie Nationale et Centre de réception de Rabat.

Les résultats des observations peuvent être résumés comme suit pour les années 1956 à 1960.

1956 : à 20 émissions type IV correspondent 18 P. I. D. B. (renforcement ou évanouissement brusque);

1957 : à 61 émissions type IV correspondent 44 P. I. D. B. et 14 cas pour lesquels le réseau d'enregistrement ou de trafic susceptible de détecter les P. I. D. B. était dans la nuit;

1958 : à 43 émissions de type IV correspondent 31 P. I. D. B., et 10 cas avec trajet de détection P. I. D. B. nocturne;

1959 : à 38 émissions type IV correspondent 17 P. I. D. B. et 18 cas avec trajet de détection P. I. D. B. nocturne;

1960 : à 6 émissions type IV correspondent 4 P. I. D. B. et 2 cas avec trajet de détection P. I. D. B. nocturne.

On peut conclure que, dans la majorité des cas, si les stations d'enregistrement ou de trafic sont dans la zone éclairée, les émissions type IV sont accompagnées de P. I. D. B. qui se manifestent brusquement à la réception soit par un renforcement sur ondes kilométriques, soit par un évanouissement sur ondes décamétriques.

Les débuts de ceux-ci n'apparaissent pas toujours simultanément en raison d'irrégularités ou de différence de marche des appareils. La quantité d'informations a d'ailleurs été réduite à la fin de l'Année Géophysique Internationale. Enfin les observations des émissions type IV n'ont probablement pas été effectuées en permanence.

La comparaison des renforcements de niveau moyen à d'autres phénomènes implique la nécessité de préciser le mieux possible l'époque de début de la perturbation et l'importance du renforcement autrement que, suivant l'usage, par une estimation empirique de 1 à 3. Nous avons proposé (3) de définir l'intensité de la perturbation par un paramètre $\mathfrak{T}$ égal au renforcement maximal $(Y_M - y_0)$ rapporté au niveau y_0 correspondant au temps de début du phénomène

$$\mathfrak{T} = \frac{Y_M - y_0}{y_0}.$$

Si, en plus du foyer d'atmosphériques dont la propagation est affectée par la P. I. D. B., plusieurs autres foyers se manifestent sur l'enregistrement omnidirectionnel de niveau, il en résulte une réduction de $(Y_M - y_0)/y_0$ d'autant plus grande que ces foyers sont plus actifs ou plus nombreux.

Un enregistrement radiogoniométrique des atmosphériques, complétant l'enregistrement omnidirectionnel, permettra d'estimer, pendant la durée de la P. I. D. B., le rapport (k) de l'activité totale des foyers à l'activité du ou des foyers dont la propagation est affectée par la perturbation et d'en tenir compte sous la forme

$$\mathfrak{T} = k\frac{Y_M - y_0}{y_0}.$$

(1) R. Bureau et J. Maire, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1275.

(2) A. Boischot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1326.

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2432; *La notation de l'amplitude des perturbations ionosphériques à début brusque* (*Annuaire Flammarion*, 1964, p. 388).

(28, *avenue Lulli, Sceaux, Seine.*)

AÉRONOMIE. — *Mise en évidence d'une variation diurne du spectre d'énergie des rayons X d'origine aurorale.* Note (*) de M. **Axel Bewersdorff**, Mme **Josette Dion** et M. **Jean-Pierre Legrand**, présentée par M. Jean Coulomb.

A partir des résultats de vols de ballons effectués à Kiruna (Suède), il est montré que l'énergie moyenne des rayons X auroraux augmente entre 1 h et 17 h (T. L.) et baisse rapidement après 22 h (T. L.).

Il semble que cette variation soit principalement due à une variation correspondante de l'énergie des électrons auroraux.

Les énergies des électrons précipités dans la zone aurorale ont été fréquemment mesurées à bord de fusées et de satellites. Une récapitulation des résultats a été donnée par Hultqvist (1). Les spectres d'énergie présentent une grande divergence, qui peut être due, d'une part à la complexité des phénomènes, d'autre part à la faible durée des mesures à bord des engins spatiaux qui traversent la zone aurorale.

Les ballons permettent des observations de longue durée à une position déterminée. Malheureusement cette méthode présente le désavantage d'être indirecte : seuls les rayons X de freinage peuvent être détectés.

Il n'est pas possible d'obtenir l'intensité et le spectre d'énergie des électrons au sommet de l'atmosphère à partir des rayons X au niveau du ballon, cependant, toute variation de l'intensité ou du spectre d'énergie des rayons X reflétera généralement une variation similaire des électrons d'origine aurorale.

Le résultat que nous présentons a été obtenu à partir d'enregistrements de vols de ballons au cours d'une campagne durant les étés 1963 et 1964 à Kiruna (Suède) (2) commune aux groupes du Max-Planck Institut für Aeronomie (Lindau/Harz) et du Laboratoire de Physique cosmique (Meudon), dans le cadre du programme du S. P. A. R. M. O.

Les détecteurs étaient des détecteurs standards du type « Sparmo » (3). Ils comportent un compteur à paroi d'aluminium et un compteur à paroi de bismuth pour la mesure des rayons X.

L'efficacité des deux compteurs étant différente pour des photons de même énergie, l'énergie des rayons X peut être déterminée à partir du rapport des taux de comptage des compteurs bismuth et aluminium, $R = I(\mathrm{Bi})/I(\mathrm{Al})$.

La relation de ce rapport (R) à l'énergie n'est pas connue avec une grande précision mais donne une bonne indication. Dans le cas où les photons enregistrés sont monoénergétiques, R correspond aux valeurs indiquées dans le tableau I.

En réalité, les rayons X détectés ne sont pas monoénergétiques; R devient alors une mesure d'une énergie moyenne. Si le spectre des rayons X est de la forme

$$dn = E^{-\gamma}.dE \quad (20\,\text{keV} < E < 200\,\text{keV}),$$

R correspond aux valeurs γ données dans le tableau I :

TABLEAU I

R.	E (keV).	γ.
0,5......	30	1,5
1,0......	40	0,5
1,5......	50	0

Les courbes 1 de la figure 1 représentent, au cours de deux vols, le taux de comptage du compteur aluminium en fonction du temps local (T. L.). Les courbes 2 représentent par intervalle de 5 mn, le rapport R des évènements à rayons X auroraux observés.

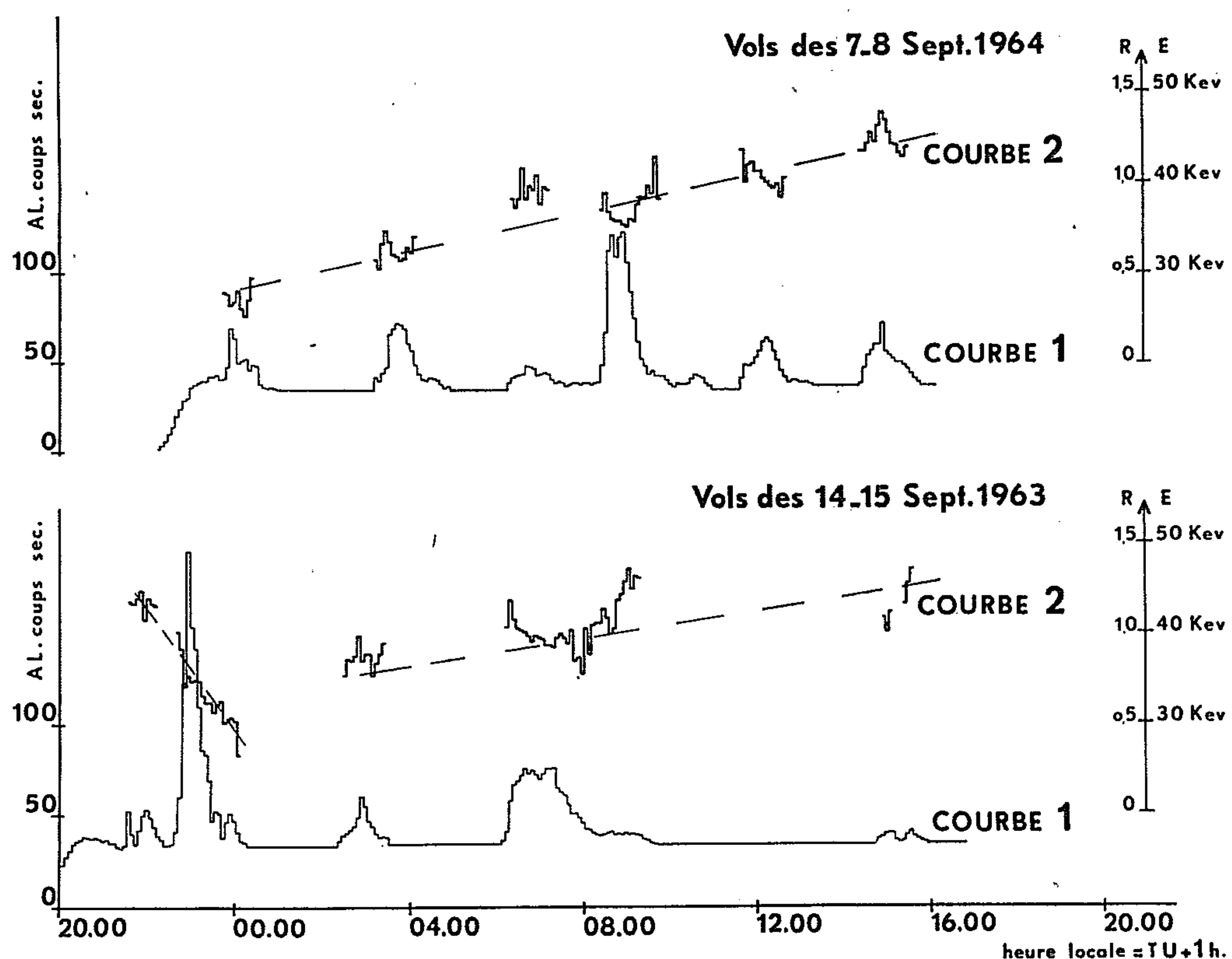


Fig. 1.

On constate que le rapport R, c'est-à-dire, l'énergie moyenne, croît après minuit d'un événement à l'autre. L'un des vols présente deux événements à rayons X avant minuit. Pour le premier de ces événements, l'énergie moyenne est élevée, elle décroît au cours du second.

La figure 2 représente le rapport R de 30 événements observés au cours de 13 vols. Seuls, les événements observés à la montée ou à la descente du ballon ont été éliminés. Les valeurs de R dont l'erreur statistique était > 8 % ont également été supprimées.

La distribution des points confirme les courbes 2, présentées sur la figure 1. On constate un minimum de l'énergie moyenne des rayons X à 1 h. T. L. Cette énergie croît ensuite graduellement jusqu'à 17 h T. L. Les énergies les plus élevées sont observées vers 22-23 h T. L.

Une variation diurne de l'énergie moyenne des rayons X ayant été mise en évidence, il est nécessaire de savoir si elle a pour origine une variation correspondante de l'énergie moyenne des électrons.

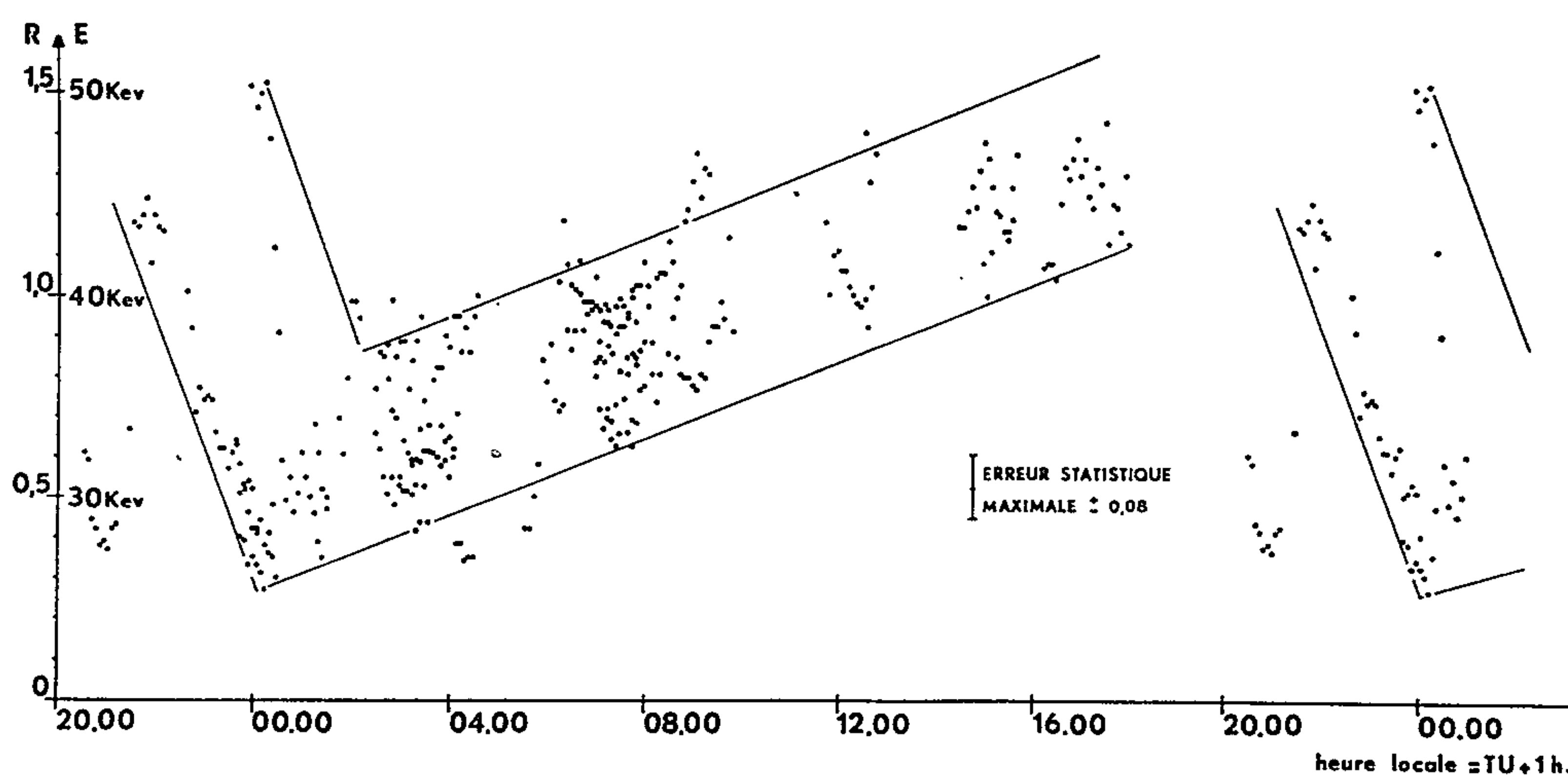


Fig. 2.

Le coefficient d'absorption des rayons X dans l'atmosphère est fonction de leur énergie; la forme du spectre, donc l'énergie moyenne sont influencées par l'absorption. Une augmentation de la distance parcourue par les rayons X dans l'atmosphère entraînerait une élévation de leur énergie moyenne ainsi qu'une atténuation considérable de leur intensité. En effet, le spectre $dn = \mathrm{CE}^{-2}\, d\mathrm{E}$ ($20\ \mathrm{keV} < \mathrm{E} < 200\ \mathrm{keV}$) donnerait $\mathrm{R} = 0{,}4$, valeur la plus petite observée lors de nos vols. Si ce spectre est transformé de telle manière que R atteigne la valeur 1,1, le taux de comptage du compteur aluminium serait diminué d'un facteur $\mathrm{I}/\mathrm{I}_0 = 0{,}08$.

Or, on ne constate pas une telle diminution : l'intensité moyenne des événements ne varie pas beaucoup au cours de la journée. Par ailleurs, une augmentation de l'intensité réelle I_0 des événements avec l'heure locale serait en contradiction avec les résultats obtenus par les riomètres de nombreuses stations ([4]).

La variation diurne obtenue semble donc principalement due à une variation correspondante de l'énergie des électrons auroraux.

Johansen ([5]) a étudié le rapport entre l'absorption du bruit cosmique et la luminosité des aurores observées à Tromsö (Norvège). Il a trouvé

une variation de l'énergie des électrons auroraux dans la bande de 10 keV pour une période d'observation limitée de 17 à 6 h T. L. Il se produit une diminution de l'énergie de ces électrons à partir de 23 h T. L. suivie d'une remontée plus lente à partir de 2 h T. L.

Notre résultat entre 21 et 6 h T. L. confirme celui de Johansen pour une gamme d'énergie plus élevée (30 à 50 keV); de plus il montre que la lente remontée de l'énergie des électrons se poursuit jusqu'à 16 h T. L.

Johansen a mis en évidence un deuxième minimum à 19 h T. L. Ce résultat ne s'oppose pas au nôtre car nous manquons d'observations à cette heure de la journée : en effet, entre 18 et 21 h T. L. les ballons commencent leur descente ou leur montée. Toutefois, nous avons observé un événement à rayons X à 21 h T. L. dont la faible énergie moyenne pourrait indiquer la présence du deuxième minimum.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) B. Hultqvist, *Aurora*, Nasa Report X-611-64-97, 1964.

(2) Mitteilungen, Max-Planck Institut für Aeronomie, n° 18, 1965, édition Springer-Verlag, Berlin, (*Sparmo-Bulletin* n° 3, 1965).

(3) E. Keppler, *Sparmo-Bulletin* n° 3, octobre 1964, p. 21.

(4) B. Hultqvist, *Radioastronomy Sat. Studies of the Atm.*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1963.

(5) O. E. Johansen, *Planetary Space Sc.*, 13, 1965, p. 225.

(*Laboratoire de Physique Cosmique,*
2, *rue des Vertugadins, Meudon, Seine-et-Oise*
et *Max-Planck Institut für Aeronomie,*
Institut für Stratosphären-Physik,
Lindau-Uber-Northeim/Harz, Allemagne Fédérale.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *La structure de l'étamine virescente de l'*Eschscholzia californica *Cham.* (*Papavéracées, Papavéroïdées*). Note (*) de MM. **Pierre Dupuy** et **Michel Guyot**, présentée par M. René Souèges.

L'étude morphologique et anatomique d'étamines anormales d'*Eschscholzia californica* récoltées sur des fleurs spontanément virescentes permet de rattacher la structure de l'étamine à celle de la feuille végétative.

L'étude des fleurs virescentes peut être considérée comme l'une des branches fondamentales de la tératologie florale. On lui doit les principaux arguments de la théorie de la métamorphose et en particulier la démonstration de la nature foliaire de l'étamine [Wydler ([1]), Celakovsky ([2]), Gavaudan ([3]), Dupuy ([4]), Guyot et Dupuy ([5])].

Nous avons récolté au cours de l'automne des années 1963 et 1964 des fleurs virescentes d'*Eschscholzia californica* Cham. (Papavéracées, Papavéroïdées). Ces fleurs étaient remarquables par leur teinte vert pâle, la disparition de leur cupule, leur calice non caduc fendu unilatéralement, leurs pétales réduits et verts, leur gynécée précocement allongé, ouvert au sommet et entouré d'étamines de longueur variable saillant plus ou moins par l'ouverture calicinale.

Ces étamines étaient plus ou moins modifiées par la virescence et, d'après l'étude morphologique et anatomique que nous en avons réalisée, nous avons pu reconnaître trois types principaux d'anomalies.

L'étamine normale d'*Eschscholzia* est extrorse et basifixe; son anthère est formée de deux loges, comportant chacune deux sacs polliniques allongés et fixés latéro-dorsalement sur un connectif pourvu comme le filet, d'un seul faisceau libéro-ligneux (*fig.* 5, 6, 7, 8).

Le premier symptôme de virescence consiste en un raccourcissement relatif de l'anthère, l'étamine virescente adulte étant beaucoup plus longue que l'étamine normale, tandis que le filet est élargi par deux ailes latérales non vascularisées (*fig.* 1, 2, 3, 4).

Dans des étamines plus touchées par la virescence la délimitation du filet et de l'anthère s'estompe. L'étamine a tendance à se recourber en S à extrémité supérieure dirigée vers l'extérieur de la fleur (*fig.* 9, 10). Dans sa partie supérieure on peut reconnaître plusieurs sillons longitudinaux s'atténuant progressivement vers la base. Des coupes transversales à divers niveaux correspondent à cet aspect. Vers le sommet, sont insérées, sur le dos du connectif, les loges polliniques encore fertiles, pourvues chacune d'un faisceau libéro-ligneux à bois abaxial (*fig.* 11, 12). Vers la base ces loges se transforment en expansions se raccordant latéralement au filet (*fig.* 13), qui présente à un niveau inférieur une structure banale de feuille plurinervée, à nervure centrale prépondérante (*fig.* 14).

Fig. 1 à 24. — Étamines d'*Eschscholzia californica.*

Les flèches indiquent les niveaux auxquels ont été pratiquées les coupes; le liber est représenté en surfaces pointillées, le bois en noir, le cambium et le bois secondaire par des traits parallèles.

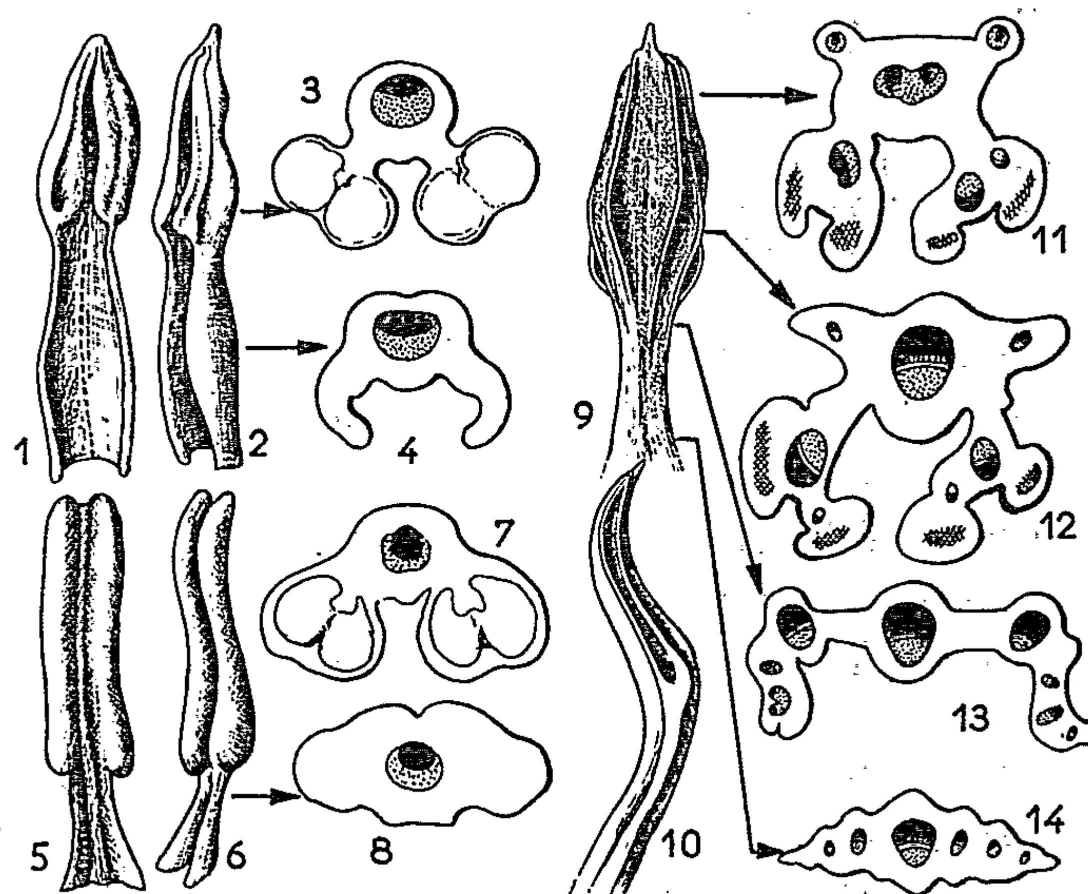


Fig. 1 à 4. — Étamine subnormale; face dorsale (*fig.* 1) et latérale (*fig.* 2) (longueur : 16 mm).

Fig. 5 à 8. — Étamine normale; face dorsale (*fig.* 5) et latérale (*fig.* 6) (longueur : 12 mm).

Fig. 9 à 14. — Partie supérieure d'une étamine virescente, face dorsale (*fig.* 9) et latérale (*fig.* 10) (longueur totale : 12 mm). Les coupes pratiquées au niveau de l'anthère (*fig.* 11 et 12) montrent le développement latéral du connectif qui, avec ses trois faisceaux, rappelle une ramification terminale de feuille végétative (*fig.* 26). Noter la structure diplophylle avec l'orientation du bois vers le côté abaxial dans les faisceaux qui sont au voisinage des sacs polliniques où le pollen ne s'est pas différencié. A un niveau inférieur, ces parties latéropostérieures se raccordent latéralement au lobe médian (*fig.* 13) de la même façon que les ramifications latérales se raccordent à la ramification médiane dans la feuille végétative (*fig.* 27 et 28). Le filet à vascularisation ramifiée dans sa partie moyenne (*fig.* 14) a conservé à sa base (non représentée ici) la structure unifasciculaire du filet de l'étamine normale (*fig.* 4 ou 8).

L'accentuation de la virescence s'accompagne d'une réduction de plus en plus forte de la portion fertile de l'anthère qui peut aboutir à deux formes différentes d'étamines.

Dans le premier cas les sacs polliniques ne persistent qu'au sommet de l'étamine (*fig.* 15) et c'est seulement dans cette région qu'une coupe transversale permet de reconnaître une structure d'étamine extrorse à filet élargi (*fig.* 17, 18) analogue à celle décrite précédemment. Au-dessous la structure est celle d'une feuille plurinervée à marges rabattues dorsalement (*fig.* 19, 20).

Dans le deuxième cas, le connectif possède dès le sommet une structure plurinervée et les sacs polliniques sont insérés sur ses marges (*fig.* 21, 22, 23). L'étamine présente alors dans son ensemble une structure de feuille végé-

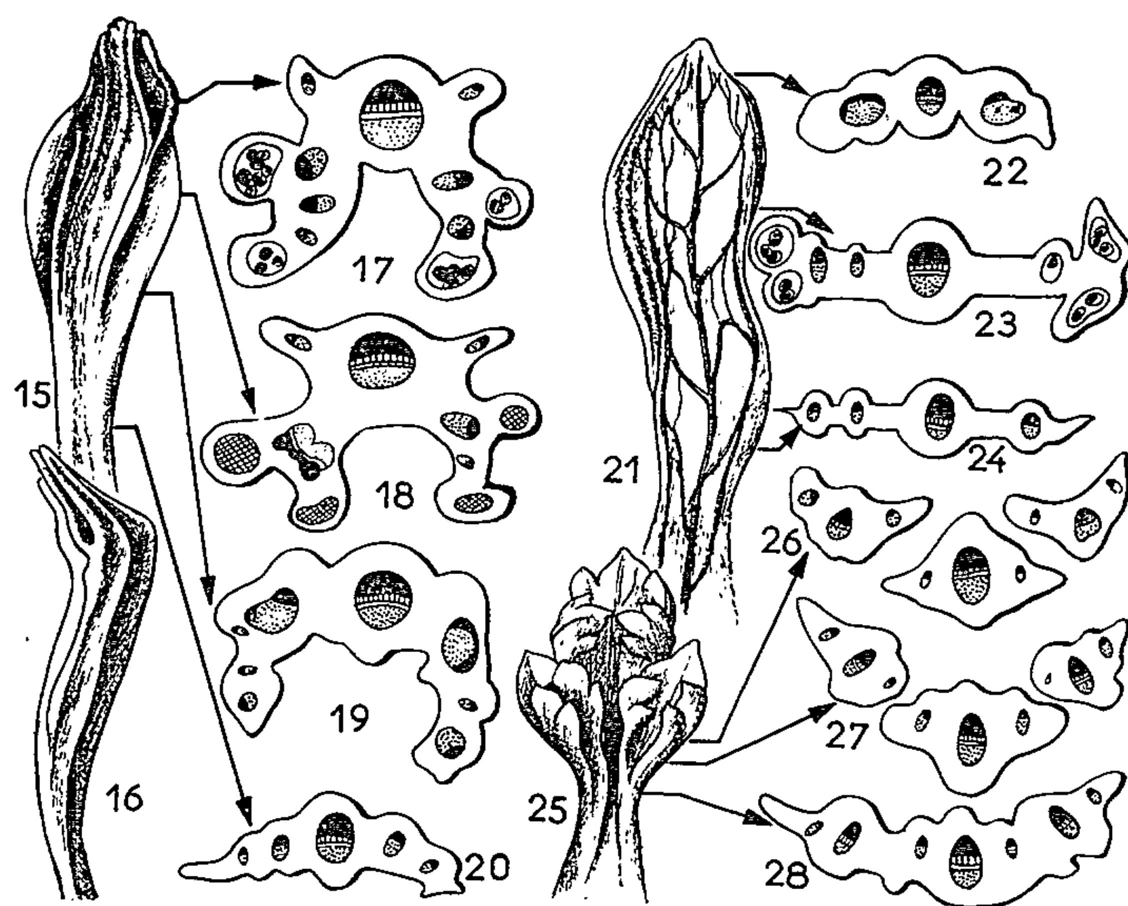


Fig. 15 à 20. — Étamine virescente, face dorsale (*fig.* 15) et latérale (*fig.* 16) dont la partie supérieure (*fig.* 17) est fertile et contient du pollen (longueur : 12 mm); mêmes remarques que pour la précédente.

Fig. 21 à 24. — Étamine virescente réduite à une lame large sur les marges de laquelle sont insérés les sacs polliniques (*fig.* 23). Le sommet (*fig.* 22) est stérile; la vascularisation, avec ses faisceaux latéraux parallèles, se rapproche de celle de la feuille (longueur : 19 mm).

Fig. 25 à 28. — Portion terminale d'une jeune feuille végétative montrant (*fig.* 27 et 28) le raccordement latéral des lobes latéraux (longueur : 10 mm).

tative peu modifiée par l'insertion marginale des sacs polliniques. Il existe en quelque sorte une extension de la structure végétative qui jusque-là n'était observable qu'au niveau du filet.

Enfin nous avons observé des étamines complètement transformées en feuilles simples, stériles, à nervation parallèle vers la base et ramifiée au sommet (*fig.* 29).

L'évolution de la structure du filet staminal en une structure typiquement foliaire nous a conduits à étudier la feuille végétative d'*Eschscholzia*. Cette feuille à l'état adulte est profondément divisée, sur le mode ternatiséqué. Ses divisions ultimes permettent de reconnaître très nettement un lobe principal médian flanqué de deux lobes secondaires latéraux recouvrant les marges de la face adaxiale (*fig.* 25). Les coupes transversales de la feuille à ce niveau, correspondent à cette description (*fig.* 26); en particulier l'insertion latérale (*fig.* 27) des lobes secondaires aboutit à donner à la feuille, au-dessous de la trifurcation (*fig.* 28), une structure identique à celle que nous avons décrite dans les filets élargis des étamines virescentes (*fig.* 13, 14, 19, 20, 24).

La structure diplophylle que nous avons observée chez les étamines virescentes d'*Eschscholzia californica*, qui n'est pas sans rappeler les

structures hypopeltées décrites par Jager dans diverses pièces florales ([6]), peut alors s'interpréter à partir de celle de la feuille végétative. *Les lobes fertiles sont les lobes latéraux concrescents dos à dos avec le lobe médian stérile.* Cette concrescence des faces dorsales est en relation avec la réduction

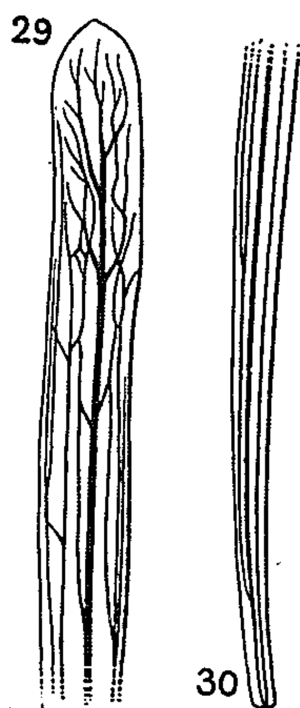


Fig. 29 et 30. — Étamine transformée en feuille simple, dont la vascularisation est unifasciculaire, comme celle d'un filet d'étamine, à la base seulement (*fig.* 30). Plus haut, un système de faisceaux parallèles apparaît et se ramifie considérablement au sommet bien que le limbe reste simple (*fig.* 29) (longueur : 25 mm).

du lobe médian qui à ce niveau est normalement représenté par le connectif unifasciculaire. La reprise d'un certain développement végétatif sous l'influence de la virescence explique l'élargissement de ce connectif et le développement de sa vascularisation à partir de son faisceau central.

(*) Séance du 29 mars 1965.

([1]) H. WYDLER, *Flora*, 35, 1852, p. 737.
([2]) L. CELAKOVSKY, *Jahrb. wiss. Bot.*, 11, 1878, p. 124.
([3]) P. GAVAUDAN, *Congrès A. F. A. S.*, Poitiers, 1954, p. 390; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1906.
([4]) P. DUPUY, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Poitiers, 1963.
([5]) M. GUYOT et P. DUPUY, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 110, 1963, p. 210.
([6]) I. JAGER, *Ost. bot. Zeit.*, 110, 1963, p. 20 et 417.

(*Faculté des Sciences de Poitiers, Station Biologique de Beau-Site, Laboratoire de Morphologie végétale expérimentale.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de la teneur en pigments flavoniques au cours du développement chez le* Tropæolum majus *L.* Note (*) de M. **Pierre G. Delaveau**, transmise par M. René Souèges.

Rapportée à 100 g de matière sèche, la teneur en flavonoïdes totaux des limbes foliaires est maximale chez la jeune plantule. Rapportée à un individu moyen, cette teneur est proportionnelle, au cours du développement, à la masse des limbes.

Dans une Note précédente ([2]), ont été brièvement décrites les méthodes analytiques utilisées pour l'identification et le dosage des hétérosides flavoniques de la Grande Capucine. Ces méthodes nous ont permis de suivre, d'une part la teneur en flavonoïdes totaux, d'autre part les proportions relatives des hétérosides A, B, C rencontrés dans les divers organes aériens de plants de Capucine cultivés en pleine terre d'avril à août 1964, variété « Globe de feu » Vilmorin du *Tropæolum majus* L. var. *nanum*. Nous rapportons ici quelques-uns des résultats concernant les limbes foliaires, obtenus par mesure spectrophotométrique du complexe flavonoïde-aluminium.

Au cours du développement, quatre phases peuvent être distinguées :

Phase I : depuis la germination (jour zéro) jusqu'au moment où la plantule ne comportant que les deux premières feuilles développe son bourgeon central. Ces deux premières feuilles, de surface réduite, aux lobulations marquées, sont assez épaisses; leur marge est bordée d'un liséré rouge.

Phase II : la plantule croît lentement, d'autres feuilles apparaissent, à lobulation peu marquée, de surface encore réduite. A la fin de cette phase, les cotylédons épuisés cessent de jouer leur rôle dans la nutrition de la plante.

Phase III : la plante atteint son stade adulte, sa croissance est devenue rapide; les premières fleurs apparaissent vers le 70e jour.

Phase IV : la floraison se poursuit, les premiers fruits se forment vers le 90e jour.

Le tableau I et la figure 1 présentent les résultats des dosages des flavonosides totaux exprimés en isoquercitrin (hétéroside A), contenus dans l'ensemble des limbes foliaires. Chaque valeur est la moyenne des résultats des dosages portant sur 7 à 12 échantillons d'analyse correspondant chacun à un individu ou à un groupe de respectivement 10, 8, 2 individus de faible taille dans le cas des trois premiers prélèvements.

TABLEAU I.

Dates.	Nombre d'individus traités.	Masse des limbes (g).	Matière sèche (%).	Teneur en milligrammes de flavonosides. pour 100 g de matière fraîche.	sèche.	par individu.
8.....	10 × 10	0,186	19,3	475	2 360	1,03
		0,01		**74**	**368**	**0,143**
16.....	7 × 8	0,735	16,8	478	2 856	3,50
		0,093		**59**	**355**	**0,45**
28.....	7 × 2	2,77	16,8	379	2 248	10,4
		0,28		**37**	**212**	**1,15**
36.....	10	6,34	17,0	283	1 735	18,1
		0,657		**46,5**	**281**	**2,14**
45.....	11	17	17,0	257	1 423	40,6
		1,8		**30,7**	**171**	**5,28**
70.....	13	45,8	17,5	259	1 526	119
		5,9		**21,3**	**130**	**17,4**
88.....	11	57	19,7	254	1 293	143
		12,3		**19,6**	**101**	**24,1**

Les dates sont comptées en jours après la germination (jour zéro).

La teneur en matière sèche a été appréciée par pesée à masse constante après dessiccation à l'étuve à 105 ± 2°.

Les valeurs indiquées dans les colonnes 3, 5, 6 et 7 sont les moyennes μ, accompagnées de leur écart-type σ, en chiffres gras.

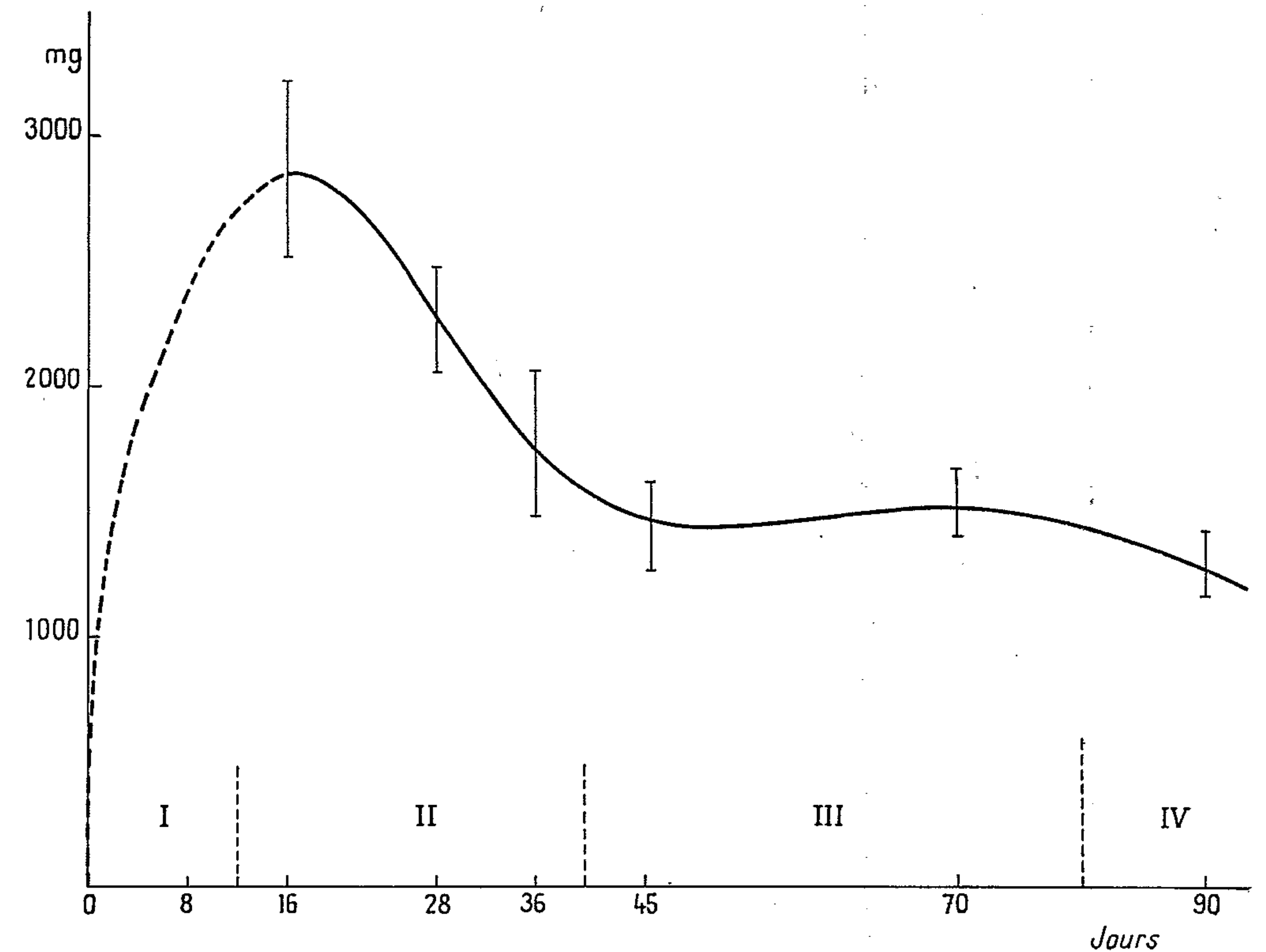


Fig. 1. — Variation de la teneur en flavonosides totaux exprimée en milligrammes d'isoquercitrin pour 100 g de matière sèche des limbes totaux.

1° *Teneur en flavonosides rapportée à* 100 g *de limbes frais ou à* 100 g *de matière sèche.* — Absents de la graine non germée, les flavonosides atteignent très vite dans les deux premières feuilles de la plantule une concentration élevée, supérieure à toutes les valeurs observées ultérieurement. Tandis que de nouvelles feuilles se forment, cette teneur décroît pour se maintenir à peu près constante au cours des phases III et IV, c'est-à-dire chez la plante adulte.

2° *Teneur en flavonosides rapportée à un individu.* — La courbe de variation de masse des limbes au cours du développement affecte une forme en S banale. L'accroissement de masse est tellement intense au cours de la phase III qu'il masque la diminution relative de la teneur en flavonosides et la courbe représentant la variation de teneur en flavonosides par individu de 0 à 90 jours présente elle-même une allure en S.

Ainsi apparaît en première analyse un rapport étroit entre teneur en flavonosides totaux et masse des limbes, peut-être même entre teneur et surface foliaire totale. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse selon laquelle les flavonoïdes sont biosynthétisés dans les organes aériens, les limbes en particulier [(1), (2)].

Cette biogenèse est probablement dépendante des processus dérivés de la photosynthèse, utilisant en particulier pour la construction des cycles B et C du quercétol des précurseurs de la série phényl-propane, selon le schéma proposé initialement par Underhill et coll. (3) dans le cas du Sarrasin.

La constatation d'une teneur très élevée en flavonosides dans la jeune plantule qui bénéficie encore des réserves cotylédonaires, laisse supposer dans les deux premières feuilles une biosynthèse particulièrement intense. Celle-ci est favorisée, soit par un équipement enzymatique exceptionnellement actif, soit par une concentration élevée en précurseurs préalablement accumulés dans la graine au cours de sa formation, soit encore par la conjonction de ces deux ensembles de facteurs.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) P. G. Delaveau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 318.
(2) P. G. Delaveau, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1469.
(3) E. W. Underhill, J. E. Watkin et A. C. Neish, *Canad. Biochem. Physiol.*, 35, 1957, p. 219.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e*).

ENTOMOLOGIE. — *Présence de sécrétions cireuses chez les Collemboles.* Note (*) de MM. **Zaher Massoud** et **Guy Vannier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'existence de sécrétions cireuses chez les Insectes de l'ordre des Collemboles, sous-ordre des Symphypléones, phénomène tout à fait nouveau, passé totalement inaperçu, semble très générale.

Les Symphypléones de la famille des Dicyrtomidæ portent, sur le vivant, un revêtement de « baguettes » fines et longues, sur la portion postérieure du grand abdominal (*fig.* 1).

Ces baguettes sont extrêmement fragiles et sont détruites par les moindres perturbations qu'elles soient mécaniques ou physiques. Ceci explique qu'elles aient pu passer inaperçues aux yeux de tous les naturalistes, bien qu'elles soient parfaitement évidentes sur le vivant ([1]).

Nos observations portent sur *Dicyrtoma atra* (L.) et *Dicyrtomina ornata* (Nicolet). Nous ferons état, pour le moment, des observations suivantes :

— Les baguettes sont sécrétées principalement dans la zone qui correspond au quatrième segment abdominal; on en observe cependant quelques-unes sur le vertex et le front céphaliques, ainsi que sur les tibiotarses et les deuxième et troisième articles antennaires.

— Après examen au microscope nous pouvons affirmer que les baguettes du quatrième segment abdominal sont sécrétées par les microchètes (*fig.* 2) répartis en rangées sur cette zone. Six paires de ces microchètes sont de plus grande taille. Les baguettes observées sur les antennes, les tibiotarses et la tête correspondent à ce que Denis (1933) ([2]) baptise « sensille en fossette ».

— A vrai dire, ces formations ont une structure atypique. Ces microchètes abdominaux sont courts, épais, pourvus d'un collet caractéristique; l'embase est double (*fig.* 5), large, tandis que les poils normaux sont fins, effilés, à embase étroite. La structure des « sensilles à fossette » correspond à ce qu'on connaît de ces formations dont on ne savait pas le rôle (*fig.* 4).

— Les baguettes sont cylindriques, constituées de deux cylindres emboîtés l'un dans l'autre. Le diamètre de la formation est égal au diamètre de l'ambase du microchète sécréteur.

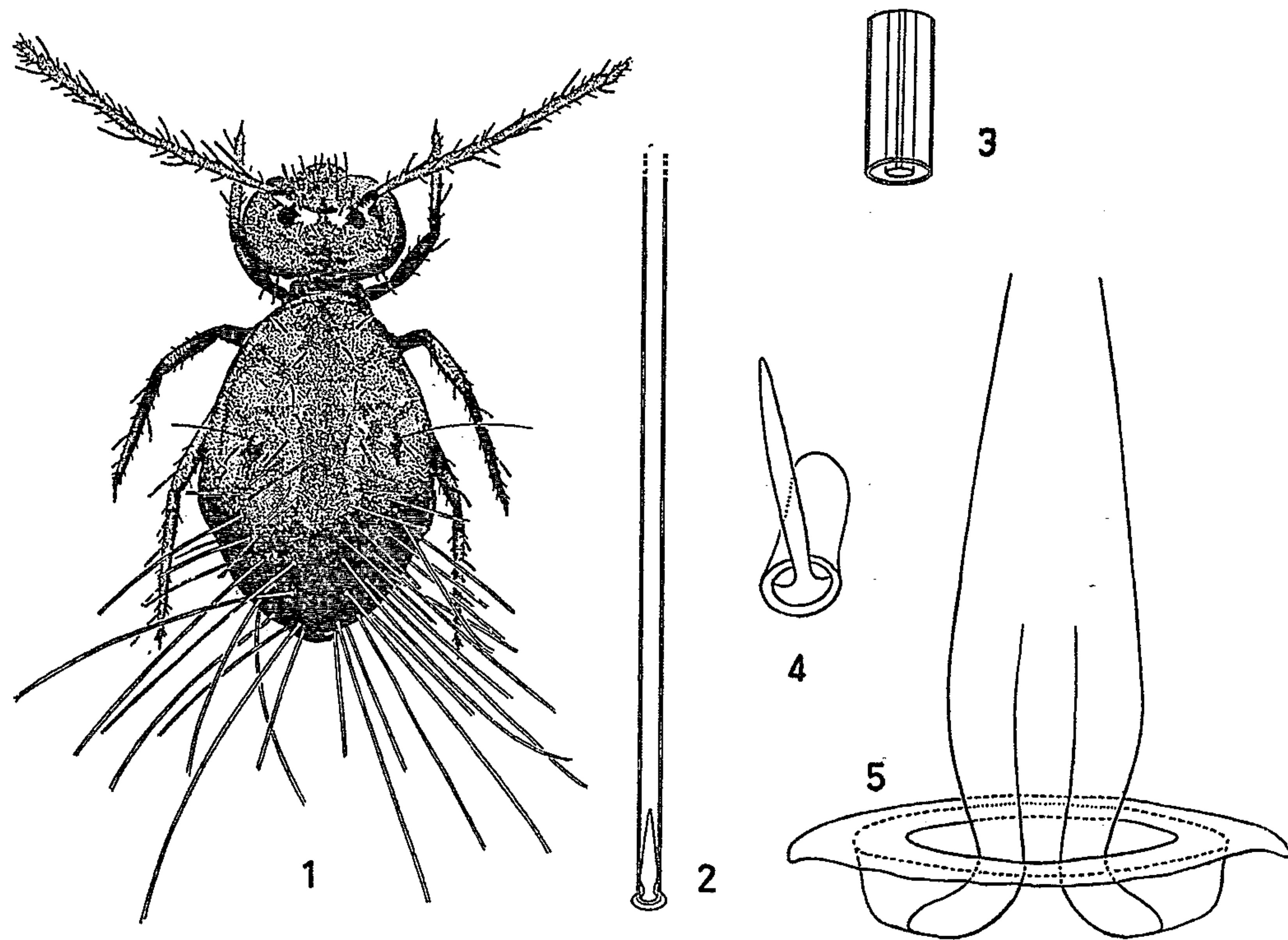
— Les baguettes sectionnées au ras du corps sont reconstituées et mettent 4 h à retrouver leur taille initiale.

— Cette reconstitution n'est pas fonction de la température. Nous l'avons observée sans différences significatives depuis —5°C jusqu'à + 28°C.

— La matière qui constitue les baguettes est incontestablement une cire pure. L'analyse *in vitro* donne les caractères suivants : incolore, point de fusion entre + 55 et 60°C; point d'ébullition vers 95°C; insoluble dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool butylique

normal, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, la soude, la potasse : soluble dans le benzène, le xylène, le chloroforme, l'éther éthylique, le tétrachlorure de carbone, l'acétate d'éthyle et le dioxane.

— L'étude microscopique démontre que la forme de ces sécrétions, présentes chez les jeunes et les adultes, est fonction des caractéristiques morphologiques organes qui leur donnent naissance. Les microchètes de grande taille sécrètent des baguettes épaisses, aussi longues que le grand abdominal (*fig.* 1), tandis que les sécrétions céphaliques, antennaires, tibiotarsales des sensilles en fossettes restent discrètes.



Dicyrtoma atra (L.). — 1, habitus porteur de formations cireuses; 2, poil sécréteur de baguettes; 3, une portion d'élément sécrété; 4, « sensille en fossette »; 5, coupe optique au niveau de l'insertion d'un poil sécréteur.

Une étude plus complète de ces formations sera poursuivie prochainement sur le plan écologique et sur le plan des ultrastructures.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) La première observation fut faite par Cl. Poivre, Dessinateur principal au C. N. R. S., dans des élevages qu'il entretenait pour nos recherches.

(2) *Boll. Lab. Zool. Gen. Agr. Inst. Sup. Agr.*, Portici, 27, 322 pages.

(*Laboratoire d'Écologie générale,*
Muséum National d'Histoire naturelle,
4, *avenue du Petit-Château, Brunoy, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Épreuve d'hyperglycémie provoquée chez le Rat : étude comparative du Rat normal et du Rat « germ free »*. Note (*) de Mlle ANDRÉE DESPLACES, MM. DANIEL ZAGURY et EDMOND SACQUET, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite des travaux sur l'épreuve d'hyperglycémie provoquée chez l'Homme (Travia, 1963) ([1]) et chez le Chien (Loubatières, 1963) ([2]), nous avons essayé d'appliquer ce test chez le Rat, pour étudier plus particulièrement la sensibilité au glucose des rats sans flore bactérienne, dits « germ free », élevés stérilement dans des isolateurs, par référence aux rats normaux, dits conventionnels. La glycémie des rats « germ free », dosée dans un précédent travail (Zagury et coll., 1962) ([3]), étant légèrement supérieure à celle des rats conventionnels, nous nous sommes demandé si ce résultat ne reflétait pas un état prédiabétique de ces animaux.

ÉPREUVE D'HYPERGLYCÉMIE PROVOQUÉE CHEZ LE RAT. — L'épreuve consiste à donner du glucose à des animaux et à suivre les variations de la glycémie en fonction du temps, grâce à des prélèvements de sang faits sous anesthésie générale immédiatement avant, et 30 mn, 1 et 2 h après l'administration de glucose.

Technique :

Animaux : 5 rats de souche Wistar de sexe mâle pesant 250 g environ, et mis à la diète hydrique 16 h avant l'épreuve ont servi à la mise au point du test chez le Rat.

Choix de l'anesthésique : Des essais préliminaires ont été nécessaires, pour s'assurer que les anesthésies répétées suivant les conditions de l'épreuve ne modifient pas la glycémie des animaux. L'uréthane en particulier, qui crée des états d'hyperglycémie (Hirayama, 1928) ([4]), n'a pu être utilisé. Nous avons étudié l'action sur la glycémie d'anesthésies répétées au nembutal (1re injection par voie intraveineuse de 0,30 ml d'une solution de nembutal Abbott contenant 65 mg de nembutal par millilitre; injections d'entretien de 0,10 ml de la solution de nembutal par voie intrapéritonéale, effectuées après chacun des prélèvements de sang, aux temps indiqués pour l'épreuve d'hyperglycémie provoquée) et à l'éther (par inhalations successives dans les mêmes conditions). Les résultats sont résumés dans le tableau I et consignés graphiquement sur la figure 1.

L'anesthésie à l'éther, répétée toutes les demi-heures, semble influencer la glycémie. Par contre, le tableau I montre que dans l'anesthésie au nembutal, la glycémie reste remarquablement stable, dès 30 mn après la première injection. Ce résultat nous a permis d'utiliser dans notre test,

l'anesthésie répétée au nembutal, dans les limites de temps qui n'influencent absolument pas la glycémie, c'est-à-dire en commençant l'expérience au temps t_0, situé 1 h après la première anesthésie.

TABLEAU I.

Variation de la glycémie du Rat suivant le mode d'anesthésie.

Anesthésique.	Glycémie en grammes par litre : $\bar{m} \pm \sigma\bar{M}$. t_0.	$t_{\frac{1}{2}}$.	t_1.	t_2.	t_4.
Éther........	1,21 ± 0,01	1,32 ± 0,05	1,38 ± 0,04	1,15 ± 0,04	1,20 ± 0,06
Nembutal.....	1,21 ± 0,04	1,11 ± 0,06	1,10 ± 0,03	1,13 ± 0,06	1,10 ± 0,04

Temps exprimé en heures; t_0, 1/2 heure après la première anesthésie; $\bar{m} \pm \sigma$M, moyenne ± erreur type.

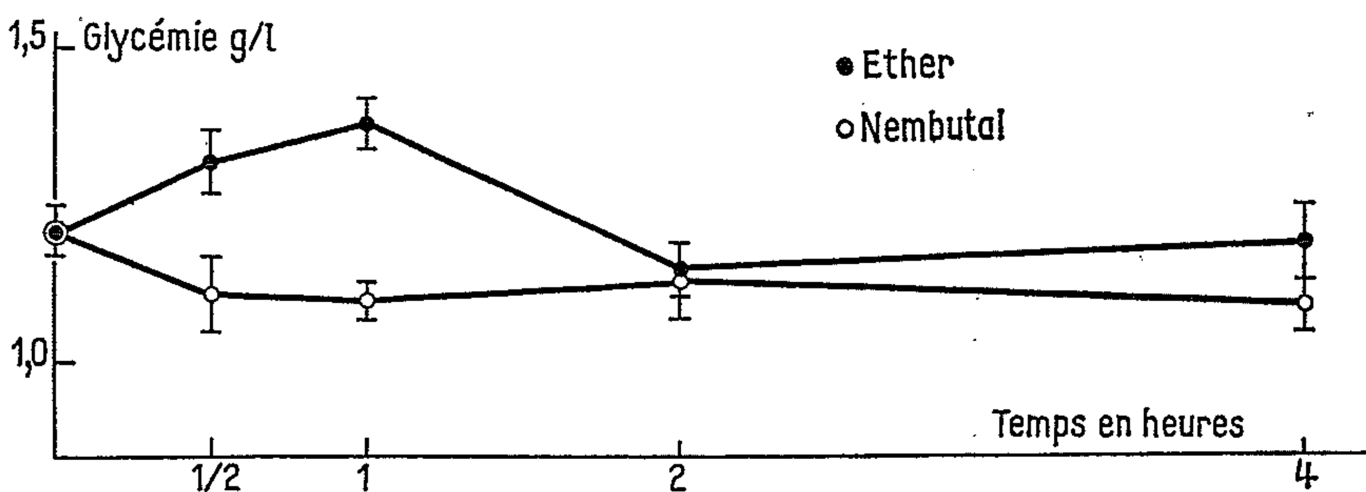


Fig. 1.

Administration du glucose et prélèvements : Au temps t_0, début de l'épreuve, un premier prélèvement de sang par section de la queue du rat est effectué. Ce prélèvement est immédiatement suivi d'administration par sondage gastrique de 5 ml de sirop de glucose (250 g de glucose par litre). Aux temps suivants $t_{1/2}(t_0 + 1/2\ \text{h})$, $t_1(t_0 + 1\ \text{h})$, $t_2(t_0 + 2\ \text{h})$, des échantillons de sang sont prélevés. Une anesthésie au nembutal, dans les conditions décrites plus haut, suit chacun de ces prélèvements.

Les glycémies sont mesurées par colorimétrie à l'autotechnicon, sur des quantités de 0,010 ml de sang.

Résultats. — Les résultats sont consignés dans le tableau II et rapportés graphiquement sur la figure 2.

TABLEAU II.

Epreuve d'hyperglycémie provoquée chez le Rat normal.

	Temps en heures. t_0.	$t_{\frac{1}{2}}$.	t_1.	t_2.
Glycémie (g/l) (m ± M).....	1,02 ± 0,05	1,88 ± 0,11	1,94 ± 0,04	1,76 ± 0,08

t_0, 1 h après l'injection de nembutal; $m \pm \sigma$M, moyenne ± erreur type.

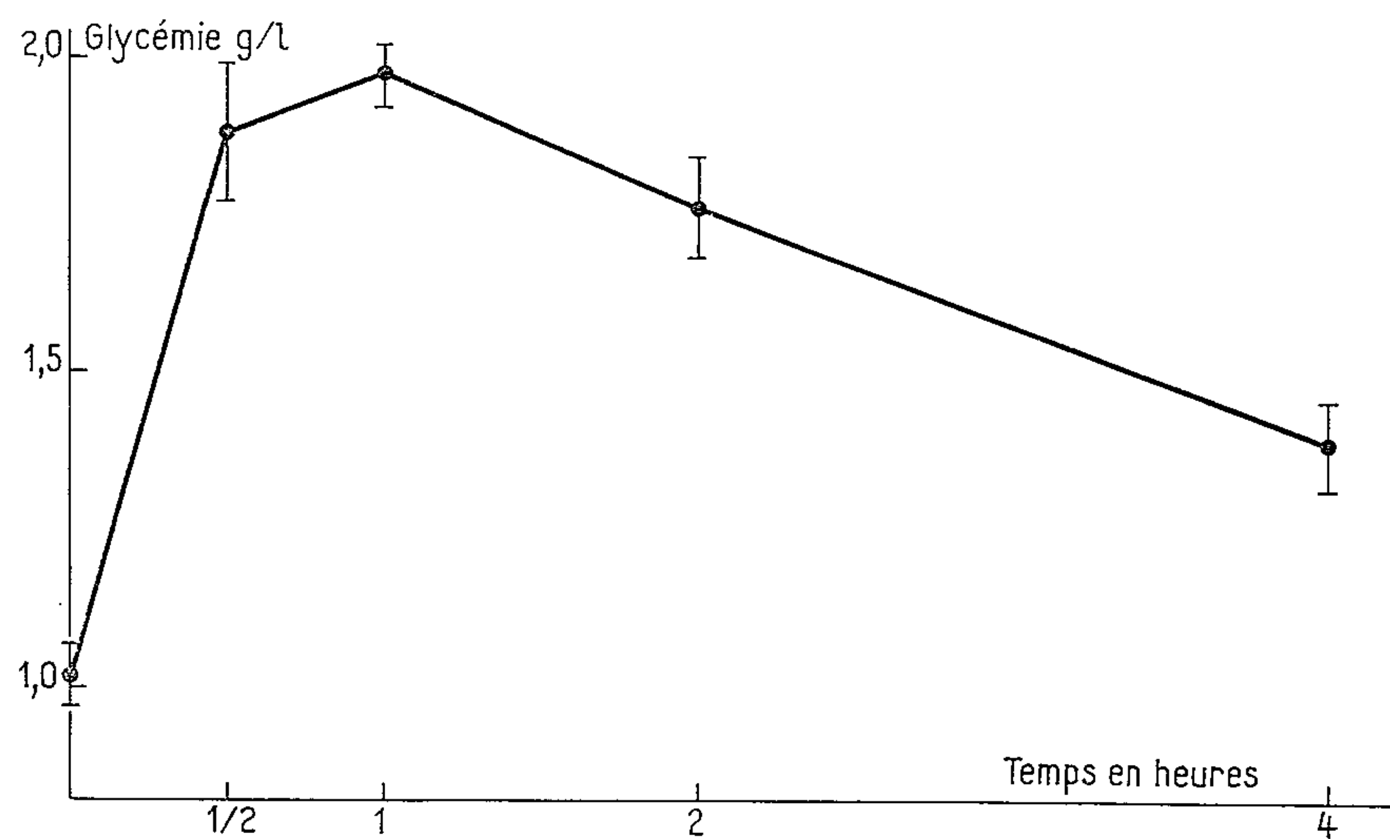


Fig. 2.

L'examen du tableau II montre qu'on obtient une forte hyperglycémie, maximale 1 heure après administration de sirop de glucose; cette hyperglycémie décroît ensuite régulièrement.

Épreuve d'hyperglycémie provoquée chez le rat « germ free » comparativement au rat conventionnel. — *Technique :*

Animaux : Les rats « germ free » proviennent de l'élevage de Gif-sur-Yvette; ils sont de sexe mâle, âgés de 3 mois, et pèsent environ 250 g. Les rats conventionnels témoins, de souche Wistar, sont de même sexe, de même âge et de même poids. Tous ces animaux ont été mis à jeun de toute nourriture solide 24 h avant l'expérience.

L'épreuve d'hyperglycémie provoquée a été conduite alors suivant la technique décrite précédemment.

Résultats. — Les résultats sont consignés dans le tableau III et représentés graphiquement dans la figure 3.

Le tableau et la figure 3 montrent d'abord que l'évolution de la glycémie en fonction du temps après administration de sirop de glucose est très

Tableau III.

Épreuve d'hyperglycémie provoquée chez le Rat conventionnel et le Rat « germ free ».

	Glycémie en grammes par litre : $\overline{m} \pm \overline{M}$.			
Animaux.	t_0.	$t_{\frac{1}{2}}$.	t_1.	t_2.
Rats conventionnels......	1,27 ± 0,04	1,81 ± 0,10	1,72 ± 0,07	1,63 ± 0,06
Rats « germ free ».......	1,07 ± 0,05	1,46 ± 0,21	1,43 ± 0,11	1,37 ± 0,09

t, temps exprimé en heures; t_0, administration du glucose; $\overline{m} \pm \sigma\overline{M}$, moyenne ± erreur type.

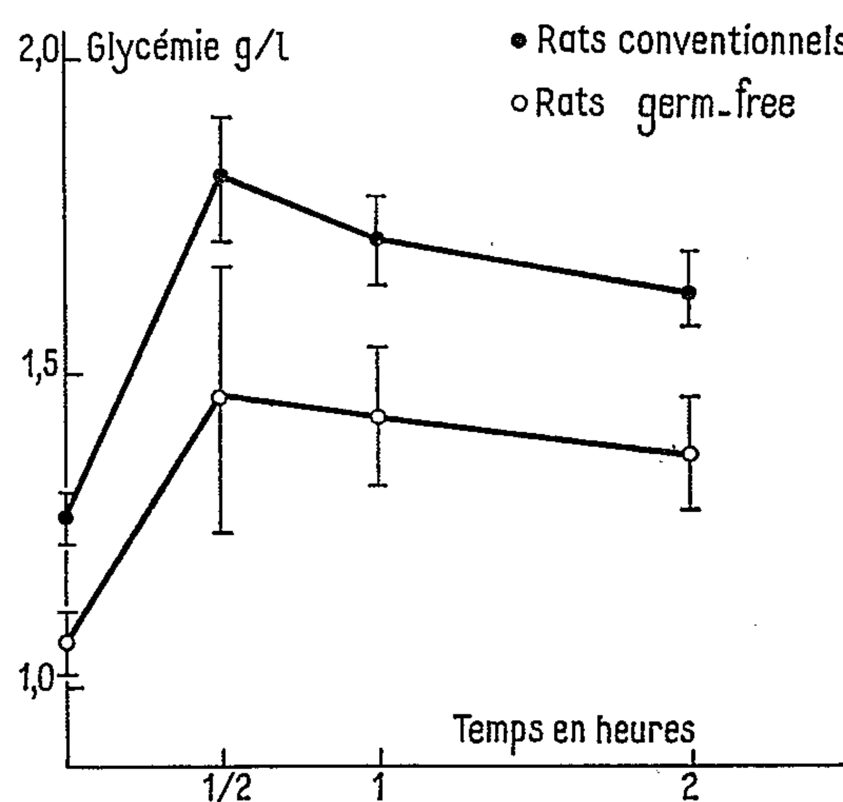


Fig. 3.

comparable chez le rat « germ free » et le rat conventionnel. Nous voyons également que les différences de glycémie exprimées en pour-cent de la glycémie initiale sont tout à fait semblables chez ces animaux (tableau IV).

TABLEAU IV.

Différence de glycémie exprimée en pour-cent de la glycémie initiale.

Animaux.	Glycémie en pour-cent. $t_{\frac{1}{2}}$.	t_1.	t_2.
Rats conventionnels	+42,52	+34,65	+28,35
Rats « germ free »	+36,45	+33,64	+22,80

t, temps en heures après l'administration de sirop de glucose.

CONCLUSION. — Après avoir éprouvé le métabolisme de base des Animaux « germ free », par référence aux animaux conventionnels (Desplaces et coll., 1963) (5), nous avons voulu étudier d'autres métabolismes et, en particulier, le métabolisme des osides de ces animaux chez qui la flore bactérienne, qui joue un rôle important dans les métabolismes hydrocarbonés, était absente. Ce présent travail montre que la régulation du métabolisme des osides, jaugé par l'épreuve d'hyperglycémie provoquée est tout à fait comparable chez le rat « germ free » et le rat conventionnel.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) TRAVIA, *Le Diabète*, janvier 1963, p. 37-42.
(2) LOUBATIÈRES, FRUTEAU DE LACLOS, MARIANI et SASSINE, *Le Diabète*, janvier 1963, p. 25-33.
(3) D. ZAGURY, A. DESPLACES et E. SACQUET, *Presse Médicale*, 24 avril 1962.
(4) HIRAYAMA, *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*, 35, 1928, p. 623.
(5) A. DESPLACES, D. ZAGURY et E. SACQUET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 756.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, Centre d'Élevage des Animaux de Laboratoire du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le nid et le territoire chez l'Épinoche* (Gasterosteus aculeatus). Note (*) de Mlle **Bernadette Muckensturm**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que les Poissons qui nidifient défendent en général un certain territoire autour de leur nid, soit vertical, soit horizontal, suivant la disposition et la hauteur du nid.

Les expériences que je poursuis chez l'Épinoche [1] m'ont montré clairement que l'animal s'intéresse non seulement à son nid mais à une certaine zone qui l'entoure ainsi que le prouvent les attaques et transports d'objets disposés soit au-dessus du nid soit à une certaine distance sur *le plan horizontal.*

J'ai étudié ici les perturbations que causent dans le comportement du Poisson les objets plus ou moins proches du nid, *dans le plan vertical.* J'ai d'abord placé au-dessus du nid une plate-forme rectangulaire de 7 × 3,5 cm de toile métallique plastifiée suspendue par quatre fils qui s'attachaient aux quatre angles et se rejoignaient en un point situé à 5-6 cm de la plate-forme. Un fil partait du point de réunion et permettait grâce à une poulie et à une réglette graduée de placer la plate-forme à des hauteurs variables au-dessus du nid. Le Poisson ne prête pas attention à la plate-forme lorsqu'elle se trouve à 8-10 cm au-dessus du nid. De 8 à 3 cm au-dessus du nid, on constate l'*exploration* de l'objet, le Poisson passant fréquemment entre les fils de suspension, et présentant aussi des *activités de déplacement*; mouvements de forage du sable en entonnoirs, transport de sable qui est recraché plus loin, arrachage de feuilles et de racines des plantes aquatiques, attaques de la femelle. Plus bas encore, de 5 cm au contact du nid, la plate-forme déclenche de violentes réactions. L'Épinoche essaie de « ventiler » mais elle ne peut plus se placer obliquement comme d'habitude, car la plate-forme l'en empêche. Le problème donne lieu à des réponses individuelles variées; il y a généralement attaque de la plate-forme, parfois avec une persévérance étonnante. Un des sujets a repoussé la plate-forme pendant 40 mn de suite et ne l'a abandonnée qu'une fois, pour poursuivre une femelle. Un autre sujet a creusé une autre entrée au nid au-dessous de l'entrée normale, ce qui lui a permis de se remettre, pour ventiler, en position oblique. Les sujets déplacent la plate-forme en la mordant sur les côtés, mais il est extrêmement curieux de noter qu'un des sujets a tiré presque tout de suite *sur un des fils de suspension, puis au fur et à mesure des essais sur le nœud qui rejoint les quatre fils,* comme s'il saisissait la relation de continuité entre la plate-forme et les fils.

Sur le plan horizontal j'ai disposé des cercles de piquets plus ou moins éloignés autour du nid. Au-delà de 3 cm (ou 8 cm suivant les sujets) les Épinoches ne se soucient pas des obstacles et continuent à ventiler comme

à l'ordinaire. A 2-3 cm du nid, elle interrompt sa ventilation et arrache les piquets en commençant généralement par celui qui se trouve en face de l'entrée. Là aussi se manifestent des activités de substitution, comme la brusque attaque d'une femelle, suivie d'un retour au nid. Enfin, au-dessous de 2 cm, le Poisson ne tente même pas de ventiler et se précipite sur les poteaux pour les arracher.

L'environnement lointain. — Mais l'environnement lointain, c'est-à-dire ce que le Poisson voit du monde extérieur à travers les vitres, a une importance égale ou même probablement supérieure aux abords immédiats du nid. L'aquarium est normalement divisé en deux par une cloison noire. Si l'Épinoche manifeste un trouble considérable, cesse de ventiler, abandonne son nid et explore méthodiquement tout l'aquarium, en passant plusieurs fois auprès de son nid sans s'y arrêter. Lorsque tout l'aquarium est entouré par des écrans opaques, le trouble est moins grand : l'animal se montre moins agité, et même s'arrête quelquefois au-dessus du nid mais sans ventiler. Si à ce moment là, on retourne une fois de plus l'aquarium de 180° — c'est-à-dire qu'il reprend sa position primitive — l'exploration recommence; le nid n'est pas reconnu immédiatement; mais cependant après 24 h environ le Poisson recommence à s'en occuper et à ventiler. D'où il faut tirer une conclusion importante : le *nid et l'environnement proche ne suffisent pas à déclencher ni à maintenir le comportement d' « incubation » habituel. Il y faut des repères extérieurs à l'aquarium et constants.* Leur suppression, comme l'a montré Shaw [2] sur *Xiphophorus*, provoque dans le comportement sexuel, une perturbation plus importante même, que ne le ferait l'isolement des autres congénères.

Enfin, le nid comporte une « entrée » et une « sortie », qui ne sont pas équivalentes, et que le Poisson ne confond nullement. Il ne s'intéresse vivement aux obstacles que s'ils sont placés devant l'entrée; ceux qui se trouvent devant la sortie sont enlevés tardivement ou jamais. Lorsque l'entrée est obstruée, l'Épinoche ne cherche qu'à la dégager et ne tente pas de ventiler devant la sortie ou de pénétrer dans le nid en empruntant cet orifice.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) B. Muckensturm, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3183.

(2) E. Shaw, *Roots of Behaviour*, Bliss édit., 1962, p. 123-141.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, 7, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Potentiels fusoriaux provoqués par la stimulation de fibres fusimotrices chez le Chat.* Note de MM. **Paul Bessou** et **Yves Laporte**, transmise par M. Alfred Fessard.

Les potentiels de fibres musculaires intrafusales dus à la stimulation de fibres fusimotrices dynamiques sont enregistrés au voisinage de la région équatoriale des fuseaux; d'après leur forme et leur durée ces potentiels paraissent être non propagés et de nature postsynaptique. Les potentiels fusoriaux dus à la stimulation de certaines fibres fusimotrices statiques sont propagés.

Les fibres fusimotrices du Chat comprennent des fibres dynamiques qui augmentent les réponses des terminaisons primaires des fuseaux aux allongements phasiques et des fibres statiques qui tendent à les diminuer (1). Pour diverses raisons [(1), (2), (3)], on a suggéré que les fibres motrices innervant les fibres musculaires intrafusales à sac nucléaire seraient responsables des actions dynamiques et que les fibres motrices innervant les fibres musculaires intrafusales à chaîne nucléaire seraient responsables des actions statiques. La mise en évidence (4), chez le Lapin, de fibres statiques et de fibres dynamiques dans les fuseaux du membre postérieur qui sont dépourvus de fibres musculaires à chaîne (5) conduit à faire des réserves sur cette interprétation. Par ailleurs, comme on trouve dans les fuseaux du Lapin et du Chat deux sortes de terminaisons motrices, les unes en plaques, les autres diffuses [(6), (7), (8)], on peut se demander si le mécanisme des actions dynamiques et statiques n'est pas lié à ces formations qui suggèrent deux modalités d'activation des fibres musculaires intrafusales. C'est pourquoi les potentiels de fibres musculaires intrafusales provoqués par la stimulation de fibres fusimotrices uniques ont été étudiés afin de rechercher s'il existe des différences entre les potentiels dus à la stimulation de fibres de l'un ou l'autre type.

Les expériences ont été faites sur le muscle tenuissimus du Chat, parce qu'il est possible de dériver des potentiels fusoriaux à la surface de ce muscle (9). On a utilisé un segment de muscle tenuissimus de 30 à 40 mm de long préparé suivant une technique préalablement décrite (10); ce segment, vascularisé par un ou deux pédicules, a été immergé dans de l'huile de paraffine. La région équatoriale des fuseaux de ce segment peut être localisée (10), ce qui permet de déterminer l'axe du fuseau, puisque les fibres musculaires intrafusales sont parallèles à l'axe du muscle. Les potentiels fusoriaux ont été dérivés à l'aide de deux électrodes en fil d'argent fin, distantes de 1,5 à 2 mm, qui ont été déplacées à l'aide d'un micromanipulateur à la surface du muscle de part et d'autre du point situé au-dessus de la région équatoriale, le long de l'axe du fuseau. Des fibres uniques du groupe I connectées aux terminaisons primaires et des fibres fusimotrices uniques ont été préparées par dissociation des racines. La nature de l'action exercée sur une terminaison primaire par une fibre fusimotrice

a été déterminée selon la méthode utilisée par P. Matthews [1]. La fréquence instantanée des influx des décharges des terminaisons primaires a été enregistrée à l'aide d'un fréquencemètre.

Fibres fusimotrices dynamiques. — La stimulation de fibres uniques à action dynamique fait apparaître au voisinage de la région équatoriale des potentiels monophasiques qui atteignent leur sommet en 1 ms et décroissent ensuite en 10 ms environ (*fig.* 1). Lorsque les électrodes de

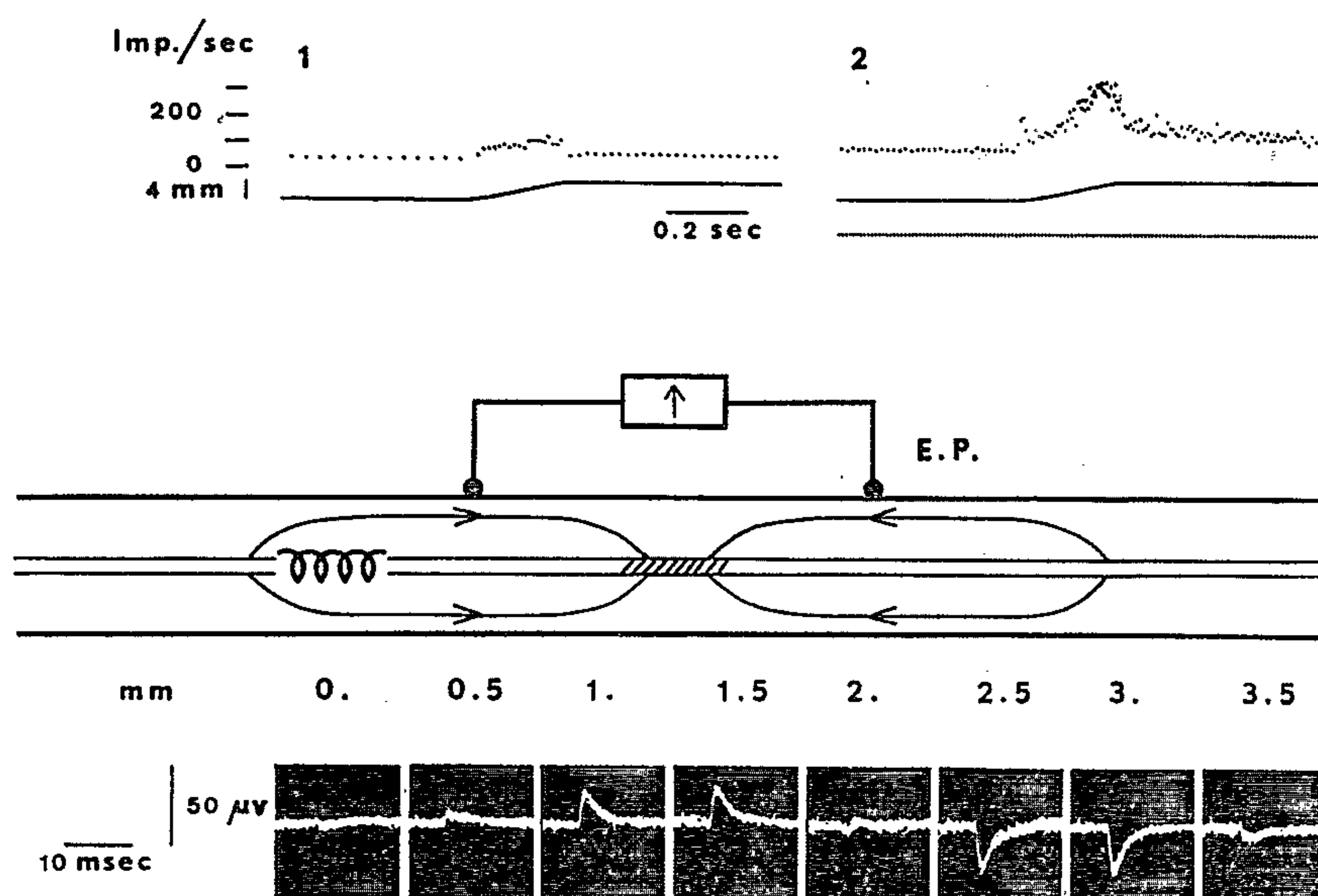


Fig. 1. — Potentiels fusoriaux provoqués par la stimulation répétitive d'une fibre fusimotrice unique du type dynamique.

En haut : Décharges de la terminaison primaire d'un fuseau du muscle tenuissimus en réponse à un allongement phasique, enregistrées à l'aide d'un fréquencemètre instantané. 1, en l'absence de toute stimulation; 2, pendant la stimulation répétitive de cette fibre à la fréquence de 100 par seconde.

Au milieu : Conditions d'enregistrement à la surface du muscle tenuissimus. La région équatoriale du fuseau est indiquée par une spirale.

En bas : Potentiels fusoriaux. Stimulation répétitive de la fibre fusimotrice à la fréquence de 50 par seconde. Chaque tracé est dû à la superposition d'environ 20 balayages. Amplificateur à capacité. Constante de temps : 0,1 s. Atténuation de l'amplification de 50 % à 2 kc.

dérivation sont déplacées au-dessus du fuseau de sorte que l'électrode proximale (E. P.) située d'abord au-dessus de la région équatoriale s'en écarte de 3,5 mm vers l'extrémité proximale, on enregistre successivement des potentiels de polarité négative, puis après une position intermédiaire pour laquelle la différence de potentiel entre les deux électrodes est très faible, des potentiels de polarité positive. Cette exploration montre l'existence de courants longitudinaux parallèles à l'axe du fuseau et de sens opposés qui pénètrent dans les fibres musculaires intrafusales dans la région indiquée sur la figure. Cette région, où doit probablement se situer la jonction neuromusculaire de cette fibre fusimotrice peut être approximativement située à 1,3 mm de la zone équatoriale. La forme et la durée

de ces potentiels suggèrent qu'ils ne sont pas propagés et qu'ils sont de nature postsynaptique. Les terminaisons motrices diffuses situées à proximité de la région équatoriale pourraient en être responsables plutôt que les plaques motrices, en général plus éloignées.

Fibres fusimotrices statiques. — La stimulation de fibres uniques qui exercent une action statique forte sur les terminaisons primaires fait apparaître à la surface du muscle des potentiels diphasiques ou triphasiques (*fig.* 2). Ces potentiels peuvent être recueillis sur plusieurs

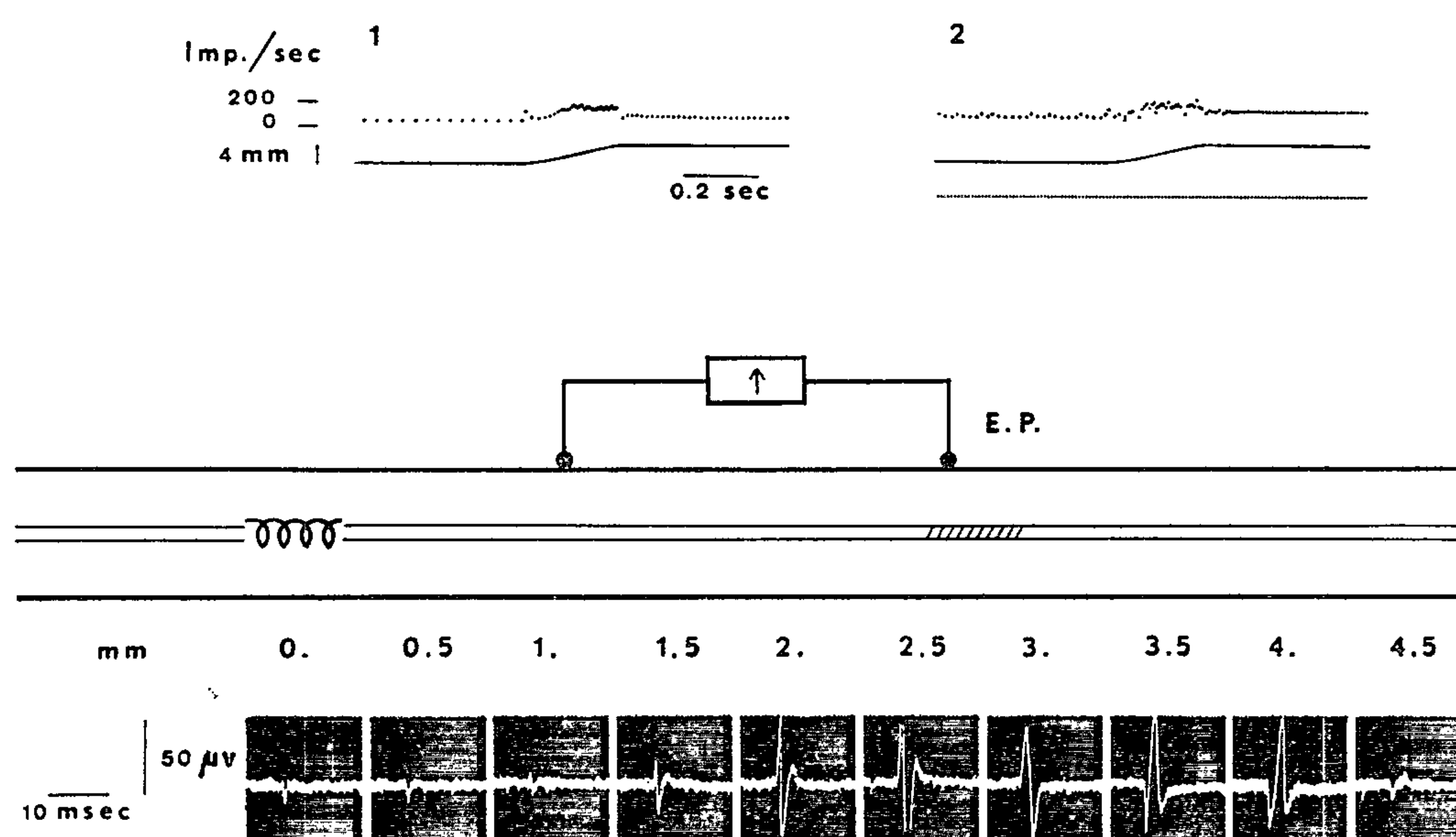


Fig. 2. — Potentiels fusoriaux provoqués par la stimulation répétitive d'une fibre fusimotrice unique du type statique. La disposition de cette figure est la même que celle de la figure 1.

millimètres au-dessus de la moitié d'un fuseau. Leur diphasicité montre que le courant longitudinal à la surface du muscle change de sens pendant la seconde partie de ce phénomène. Ces potentiels sont probablement dus à la propagation d'influx dans la membrane de fibres musculaires intrafusales. Lorsqu'on déplace les électrodes de dérivation le long de l'axe du fuseau la forme de ces potentiels change, ce qui permet de situer approximativement la région des fibres musculaires intrafusales où pénètre le courant lorsque ces potentiels sont initiés. (Dans le cas illustré par la figure 2 cette région paraît être située à 2,5 mm environ de la zone équatoriale.) Les potentiels fusoriaux, étudiés par Eyzaguirre [9], que cet auteur considérait comme propagés, étaient probablement dus à la stimulation de fibres fusimotrices statiques de ce type. Ces potentiels pourraient être initiés au niveau des terminaisons en plaques. On trouve, en outre, des fibres statiques dont la stimulation fait apparaître sur une étendue plus restreinte des potentiels diphasiques qui se superposent à des potentiels apparemment non propagés.

Les caractères des potentiels fusoriaux de fibres dynamiques et de fibres statiques suggèrent une interprétation des actions dynamique et statique différente de celles qui ont été proposées [(1), (2), (3)]. L'augmentation de la sensibilité phasique des terminaisons primaires pourrait être due à des fibres motrices produisant, au niveau de leurs jonctions neuromusculaires, des potentiels non propagés suivis d'une contraction musculaire localisée. L'augmentation de la sensibilité statique pourrait être due, au moins dans certains cas, à des fibres motrices susceptibles de provoquer des potentiels musculaires propagés, suivis d'une contraction de fibres intrafusales intéressant au moins la moitié (partie polaire) de chacune d'entre elles.

(1) P. B. C. MATTHEWS, *Quart. J. Exptl. Physiol.*, 47, 1962, p. 324.
(2) A. CROWE et P. B. C. MATTHEWS, *J. Physiol.*, London, 174, 1964, p. 109.
(3) B. APPELBERG, P. BESSOU et Y. LAPORTE, *J. Physiol.*, London, 177, 1965, p. 29 P.
(4) F. EMONET-DÉNAND, Y. LAPORTE et B. PAGÈS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2690.
(5) D. BARKER et J. P. HUNT, *Nature*, London, 203, 1964, p. 1193.
(6) A. HESS, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 173.
(7) I. A. BOYD, *Phil. Trans.*, B, 245, 1962, p. 81.
(8) D. BARKER et M. C. IP, *J. Physiol.*, London, 177, 1965, p. 27 P.
(9) C. EYZAGUIRRE, *J. Physiol.*, London, 150, 1960, p. 169.
(10) P. BESSOU et Y. LAPORTE, in *Symposium on muscle receptors*, D. Barker, ed. Hong-Kong University Press, 1962, p. 105.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Demi-vie de la corticostérone chez le Rat normal et le Rat porteur d'une auto greffe de surrénale.* Note (*) de Mme **Cécile Mialhe-Voloss**, MM. **Bernard Koch** et **Abdelaziz Kamoun** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat porteur d'une autogreffe de surrénale, on observe à la fois une élévation des concentrations de l'ACTH dans l'hypophyse et dans le sang, et une augmentation de la demi-vie de la corticostérone. Ces résultats semblent compatibles avec l'hypothèse d'un effet extra-surrénalien de l'ACTH : celle-ci diminuerait la vitesse de disparition de la corticostérone.

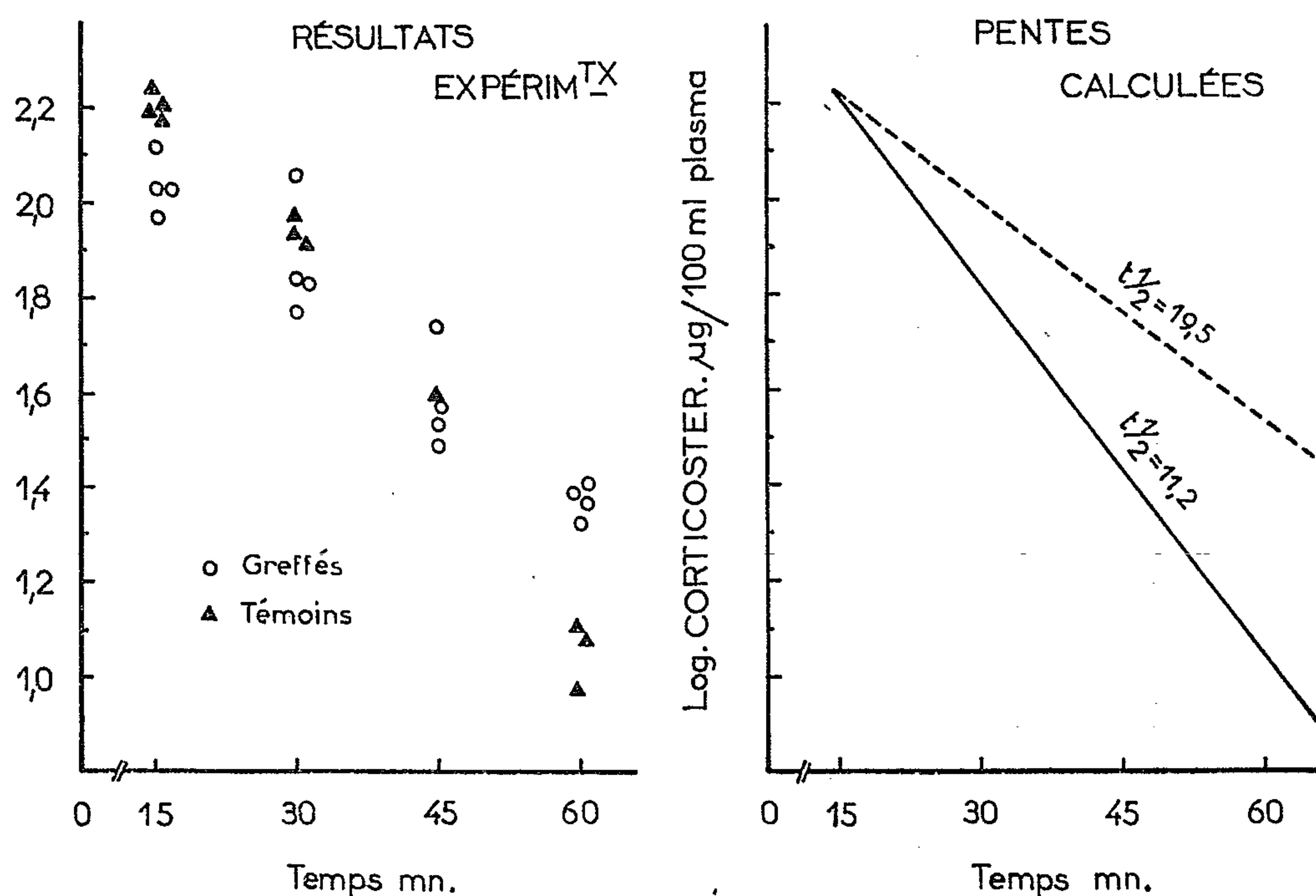
Chez le Rat surrénalectomisé porteur d'une autogreffe de surrénale, on note des modifications du fonctionnement de l'hypophyse et de la surrénale. Rappelons que, chez un tel animal, la glande pituitaire présente une augmentation importante de son contenu en ACTH [2]; la corticotrophine sanguine est plus élevée dans les conditions de fonctionnement basal et au cours de l'agression [3]. Par ailleurs, la réponse à l'agression de l'animal porte-greffe est caractérisée par une élévation relativement faible de la corticostérone plasmatique qui contraste avec une concentration très élevée de la corticostérone surrénalienne [4]. Or, le taux de la corticostérone plasmatique dépend à la fois de la sécrétion de cette hormone et de sa vitesse de disparition du compartiment plasmatique. Poursuivant l'analyse du fonctionnement de la greffe surrénalienne, nous avons donc comparé, dans ce travail, la vitesse de disparition de la corticostérone du compartiment plasmatique chez le Rat normal et chez le Rat porte-greffe.

Matériel et technique. — L'expérience a porté sur 96 rattes greffées et 62 témoins pesant 180 ± 20 g. Les surrénales sont greffées sous la capsule rénale; les animaux sont utilisés 30 jours après l'intervention; pendant cette période ils reçoivent comme eau de boisson de l'eau salée à 0,9 %.

Une expérience type porte sur 24 rattes. Nous avons procédé de la façon suivante : les animaux sont hypophysectomisés 24 h avant l'expérience pour éviter une libération endogène de corticostéroïdes. Ils sont répartis en six lots de quatre rats. Un groupe sert de témoin; les cinq autres sont anesthésiés à l'éther et reçoivent en injection dans la veine fémorale 400 μg/100 g de corticostérone [5] en solution alcoolique à 20 % à une concentration de 1,6 mg/ml. Ces groupes sont sacrifiés respectivement 15, 30, 45, 60 et 90 mn après l'injection. Le sang est recueilli pour le dosage de la corticostérone par la technique fluorimétrique [6].

Résultats. — La figure donne les vitesses de disparition de l'hormone en fonction du temps. La pente b de la courbe est calculée d'après Bliss [7] : on trouve — 0,0269 pour les témoins et — 0,0154 pour les greffés. La demi-vie est calculée d'après la formule $T^{1/2} = \log 2/-b$ dont les limites de confiance à 95 % sont $\log 2/(-b \pm tsb)$, où sb représente l'erreur sur

la pente et t le coefficient de Student pour N — 2 degrés de liberté (N étant le nombre d'observations). La demi-vie de la corticostérone chez la Ratte normale est de 11,2 mn (limites de confiance : 9,5-13,4); elle est significativement différente de celle qu'on mesure chez la Ratte greffée : 19,5 mn (16,4-24,1) [8].



Disparition de la corticostérone plasmatique chez la Ratte normale et la Ratte porteur d'une greffe de surrénale après injection intra-veineuse de 400 µg/100 g de corticostérone.
Les ordonnées représentent, en coordonnées logarithmiques, la différence entre les concentrations de la corticostérone plasmatique dans les groupes injectés, d'une part, et dans le groupe témoin, d'autre part.
Chaque point est la moyenne de quatre déterminations.

Discussion. — La valeur de la demi-vie de la corticostérone que nous obtenons chez la femelle est très voisine du résultat de Kitay [9]. Notre technique est comparable à celle de cet auteur; la seule différence tient à ce que Kitay utilise des animaux surrénalectomisés 16 h avant l'injection de corticostérone, et non des animaux hypophysectomisés. Glenister et Yates [10] trouvent également une valeur du même ordre ($T^{1/2} = 12,7$ mn) avec une technique utilisant de la corticostérone ^{14}C. Nos résultats montrent que chez l'animal porteur d'une greffe surrénalienne, la vitesse de disparition de la corticostérone du compartiment plasmatique diminue. Un phénomène semblable a été déjà observé dans deux cas : déficience en sodium ou surcharge en ACTH de l'organisme.

Ainsi, Dailey et coll. [11] enregistrent une diminution de la capacité d'inactivation du cortisol par des homogénéisats de foie de rats déficients en sodium. Dans nos expériences, le dosage du sodium plasmatique

a montré qu'il n'y avait pas de différence entre les deux groupes expérimentaux.

Par ailleurs, Berliner et coll. ([12]) montrent que l'ACTH provoque une rétention du cortisol chez la Souris, et mettent ainsi en évidence un effet extra-surrénalien de l'ACTH. Puisque les animaux porte-greffe présentent une augmentation à la fois de la synthèse et de la sécrétion de l'ACTH, il est possible que la diminution de la vitesse de disparition de la corticostérone chez la Ratte porte-greffe soit due à l'augmentation de l'ACTH plasmatique. Dans cette hypothèse, et parce que nos animaux sont hypophysectomisés 24 h avant l'expérience, il pourrait s'agir d'un conditionnement préalable par l'ACTH des tissus au niveau desquels se fait l'inactivation de la corticostérone; ce conditionnement persisterait quelque temps après l'hypophysectomie.

Enfin l'augmentation de la demi-vie de la corticostérone rend encore plus significatif le déséquilibre excrétion/sécrétion de la corticostérone de la greffe surrénalienne.

Conclusion. — La demi-vie de la corticostérone est augmentée chez la Ratte porteur d'une autogreffe de surrénale. Ce fait semble compatible avec l'hypothèse d'un effet extra-surrénalien de l'ACTH diminuant la vitesse de disparition de la corticostérone circulante.

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Lise Mengus.

([2]) Cl. Fortier et J. de Groot, *Amer. J. Physiol.*, 196, 1959, p. 589.

([3]) B. Koch et C. Miahle-Voloss, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1563.

([4]) B. Koch, C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *Path. Biol.*, 11, 1963, p. 296.

([5]) Nutritional Biochemicals Corporation.

([6]) R. Guillemin, G. W. Clayton, J. D. Smith et M. S. Lipscomb, *J. lab. Clin. Med.*, 53, 1959, p. 830.

([7]) C. Bliss, *The Statistics of bioassay*, Academic Press, New York, 1952.

([8]) Le Professeur Claude Fortier, de l'Université Laval, a bien voulu nous conseiller pour nos calculs statistiques.

([9]) J. I. Kitay, *Endoc.*, 68, 1961, p. 819.

([10]) D. W. Glenister et F. E. Yates, *Endoc.*, 68, 1961, p. 747.

([11]) R. E. Dailey, E. R. Karickhoff, L. Swell, H. Field et C. R. Treadwell, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 105, 1960, p. 326.

([12]) D. L. Berliner, N. Keller et T. F. Dougherty, *Endoc.*, 68, 1961, p. 621.

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOLOGIE. — *Variations du pouvoir régénérateur de Planaires irradiées* (Dugesia subtentaculata) *en fonction de la dose de rayons* X. Note (*) de Mlle **Rosine Chandebois**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le blocage total de la régénération peut être obtenu chez *Dugesia subtentaculata* pour des doses supérieures à 500 r. La section doit être pratiquée après l'irradiation, dans un délai d'autant plus long que la dose reçue est plus faible. A partir de 700 r, les Planaires irradiées se nécrosent au bout de deux ou trois semaines. Au-dessous intervient une récupération tardive. La dose minimale pour obtenir la destruction de toutes les cellules en mitose est voisine de 500 r.

J'ai montré, dans une Note précédente (1), que des Planaires (*D. subtentaculata*) ayant reçu 8 000 à 10 000 r peuvent régénérer malgré la destruction de toutes les cellules qui entrent en mitose. Si la section est faite immédiatement après l'irradiation, ces régénérats se développent et se différencient pendant 7 à 8 jours, puis sont définitivement bloqués dans leur croissance. Ainsi, les Planaires renferment une réserve de matériel indifférencié qui peut édifier le régénérat directement et sans divisions préalables. A ces doses, il faut sectionner le Ver 48 h après l'irradiation pour obtenir le blocage complet de la régénération. Ce blocage ne peut pas être attribué à une action sur la différenciation, mais à une inhibition de phénomènes préliminaires qui permettent cette différenciation. Ces phénomènes sont au moins en grande partie réalisés dans les 48 h; deux jours après une irradiation, ils ne peuvent plus être déclenchés. Ces résultats sont compatibles avec la notion d'histolyse massive des cellules de type I (2), observée pendant les premières heures de la régénération, libérant des RNA dans le syncytium (3).

Dans une nouvelle série d'expériences, j'ai soumis des Planaires à différentes doses, obtenues en faisant varier le temps d'exposition (85 kW, 8 mA, à une distance du foyer définitivement fixée lors de l'étalonnage de l'appareil). Dans ces conditions, les Planaires reçoivent 350 r/mn. Les temps d'exposition ont varié entre 1 (350 r) et 35 mn (12 250 r). Les Planaires ont été sectionnées dans des délais variables après l'irradiation. Des empreintes ont été réalisées selon les procédés habituels (2) pour l'examen des mitoses. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et représentés graphiquement à la figure 1.

1° Ces résultats montrent qu'à toutes les doses étudiées la régénération des Planaires irradiées est possible. Le blocage total dès la cicatrisation s'observe seulement lorsqu'on effectue la section dans un certain délai après l'irradiation. Ce délai diminue régulièrement quand on administre des doses de plus en plus élevées. La dose minimale capable de bloquer

Doses (r).	Délai de la section nécessaire pour obtenir le blocage de la régénération (jours).	Destinée des Vers.	Mitoses.
12 250–5 250........	2	†	0
3 500–1 750........	3	†	0
1 050– 700........	4	†	0
		....	
525................	11	Récupération	0
	....		....
350................	Pas de blocage	»	Chr. fragmentés

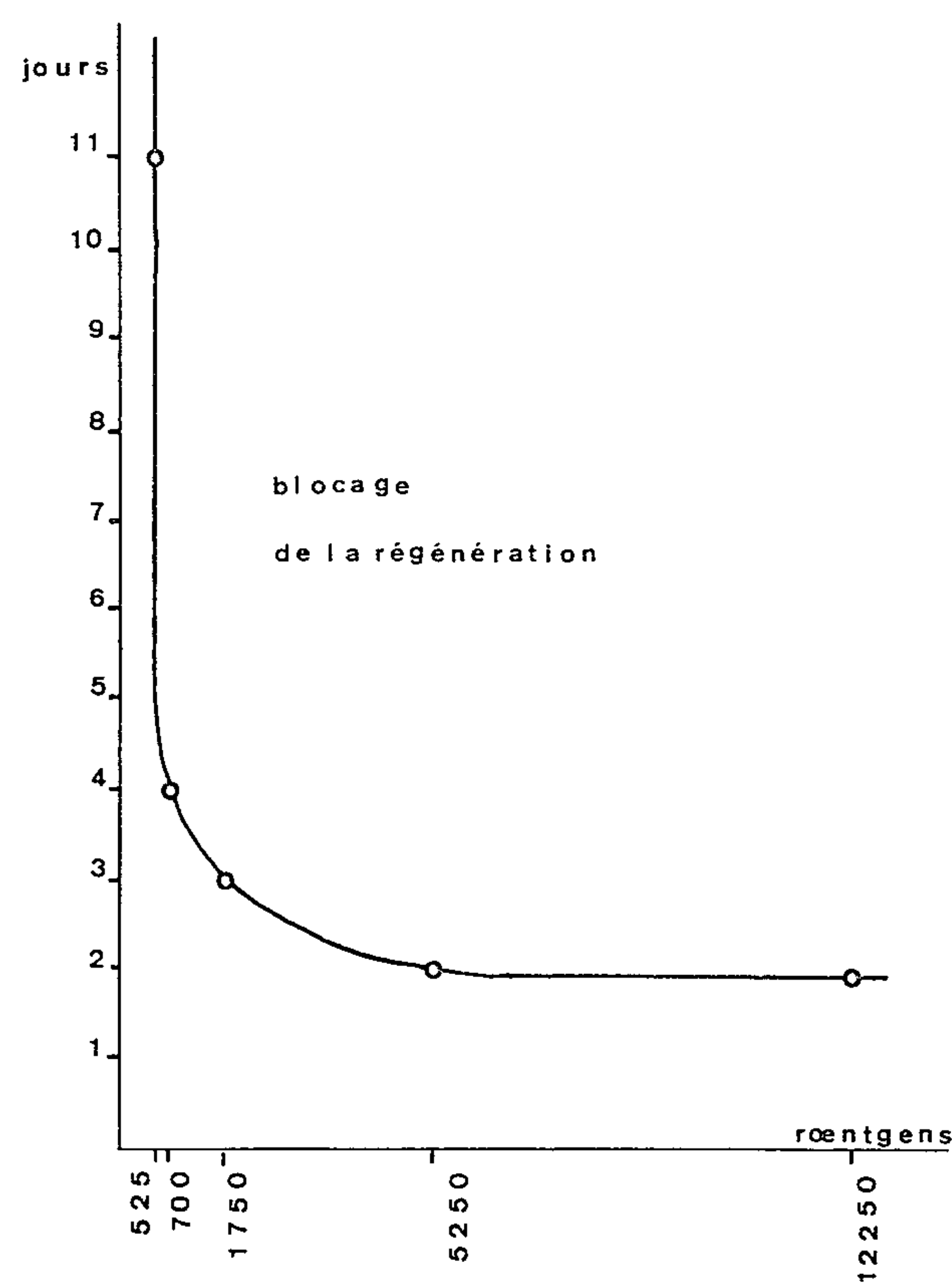


Fig. 1. — Variations, en fonction de la dose, du temps minimal qui doit s'écouler entre l'irradiation et la section pour obtenir le blocage total de la régénération.

la régénération de manière *totale* et *irréversible* est évaluée à 700 r. Pour chaque dose étudiée, *les régénérats obtenus sont d'autant plus petits que la section a été plus retardée.*

L'ensemble de ces observations suggère l'inhibition d'un processus unique à une vitesse variant dans le même sens que la dose reçue (*fig.* 1).

2° Pour des doses inférieures à 700 r, les rayons X agissent encore sur la régénération. Mais ils n'exercent plus d'action léthale : une récupération

intervient dans un délai de 20 jours environ. Les régénérats qui ont été bloqués dans leur développement reprennent alors leur croissance et leur différenciation.

Chez les animaux irradiés avec 525 r, il faut sectionner 11 jours après l'irradiation pour obtenir l'extinction complète du pouvoir régénérateur. La régénération ultérieure n'est pas toujours possible, car les deux moitiés de la section se soudent, ce qui entrave la formation ultérieure du blastème. Mais les fragments survivent sans présenter de nécroses.

Les Planaires ayant reçu 350 r montrent des régénérats de plus en plus petits et tardifs au fur et à mesure qu'on augmente le délai de la section, mais on n'observe pas d'inhibition complète de la régénération. En effet, en extrapolant les résultats précédents, on peut prévoir que le blocage devrait intervenir après une vingtaine de jours, c'est-à-dire une fois la récupération amorcée. Les animaux sectionnés un mois après l'irradiation présentent une régénération à peu près normale.

Ces résultats montrent que les Planaires sont beaucoup plus sensibles aux rayons X qu'on ne l'a supposé jusqu'ici. Le seuil établi par F. Dubois ([4]) chez *D. lugubris* (entre 2 500 et 5 000 r) correspond en fait au minimum nécessaire pour bloquer la régénération après la formation du blastème sur des sections réalisées 24 h après l'irradiation.

3° Des empreintes ont été faites avec les bords de la section 24 h après l'amputation, avec ou sans traitement préalable à la colchicine. Pour la dose de 525 r, et pour les doses plus élevées, je n'ai observé aucune mitose, aussi bien chez les animaux sectionnés immédiatement après l'irradiation que chez les animaux sectionnés 8 jours plus tard. A 350 r, on observe des télophases, toutes très anormales, aussi bien dans le syncytium que dans les cellules de type I. On y observe des ponts chromosomiques et des fragments de chromosomes qui sont expulsés (*fig.* 2). On peut prévoir que les cellules reconstituées ont un équipement chromosomique trop anormal pour intervenir dans la formation du régénérat. *Donc, les variations observées dans la régénération des Planaires irradiées en fonction de la dose reçue sont totalement indépendantes de l'action des rayons X sur les mitoses.* Je pense que certaines substances, qui sont très probablement des enzymes, nécessaires à la récupération des RNA des cellules de type I et qui existeraient dans les Planaires intactes, seraient progressivement altérées après l'irradiation et à une vitesse qui varie avec la dose reçue.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 2. — Mitoses anormales à la suite d'une irradiation à 350 r. *A*, *B*, télophases dans le syncytium (les flèches indiquent les fragments chromosomiques expulsés); *C*, *D*, télophases dans les cellules de type I.

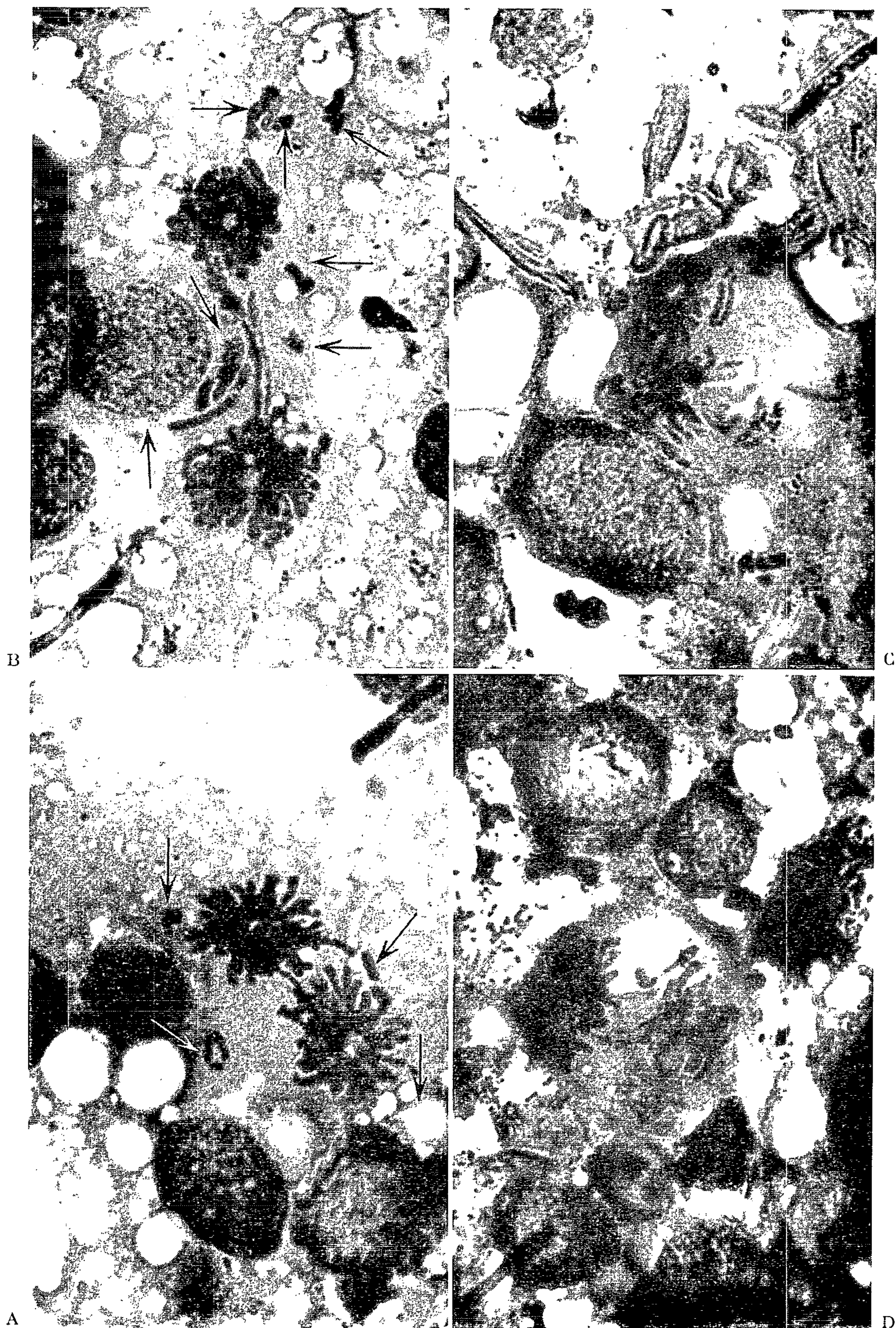


Fig. 2.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 88, 1963, p. 632-644.

(2) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 96, 1962, p. 203-227.

(3) Kratochwil (*Z. wiss. Zool.*, 167, 1962, p. 215-237) a montré que chez *D. gonocephala* la régénération est bloquée même lorsqu'on sectionne immédiatement après une irradiation à 8 000 r. La régénération est rendue possible en blessant la Planaire 24 h avant l'irradiation et la section. Il démontre ainsi l'existence d'une « préparation à la différenciation » réalisée dans les 24 h. Cette préparation serait, selon lui, l'adhésion des néoblastes entre eux, qui serait entravée par l'irradiation. Il me semble plus simple et plus conforme aux observations cytologiques de penser que les blessures préalables ont provoqué l'histolyse des cellules de type I et, de ce fait, la libération d'une quantité de RNA suffisante pour assurer la différenciation.

(4) F. Dubois, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 213 et 283.

(*Laboratoire de Biologie animale C. P. E. M.,*
Faculté des Sciences, 1, *place Victor Hugo, Marseille,* 3e.)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 8 mars 1965.)

Note présentée le 22 février 1965, de MM. *Jean-Pierre Zalta* et *Jean-Claude Beetschen*, Influence de l'actinomycine D sur la métamorphose induite par la thyroxine, chez l'Axolotl :

Le texte suivant doit remplacer celui inséré pages 2921-2924 :

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'actinomycine* D *sur la métamorphose induite par la thyroxine, chez l'Axolotl.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Zalta** et **Jean-Claude Beetschen** (1), transmise par M. Albert Vandel.

L'actinomycine D inhibe la métamorphose induite par la thyroxine. Ce phénomène semble indiquer que le déclenchement de la métamorphose se trouve directement sous contrôle génique.

L'Axolotl (*Siredon mexicanum*) constitue un exemple classique de néoténie. Cet Urodèle atteint normalement la maturité sexuelle sans perdre ses caractères larvaires, les plus évidents étant les branchies externes et les nageoires caudale et dorsale. La persistance de ces caractères larvaires provient d'un hypofonctionnement thyroïdien permanent. L'administration de thyroxine est rapidement suivie de la métamorphose de l'Axolotl en un Amblystome (*Ambystoma mexicanum*). L'Axolotl représente ainsi un système biologique stable où l'on peut déclencher une modification morphogénétique dans des conditions déterminées par l'expérimentateur; de ce fait, il permet d'aborder l'étude des mécanismes primaires de l'induction de cette transformation par la thyroxine.

On sait que, d'une façon générale, la métamorphose correspond au développement de certains organes et à la régression d'organes larvaires. La régression au niveau cellulaire a lieu sous l'influence d'enzymes protéolytiques [(2), (3)]. Dans un premier travail expérimental, nous avons recherché si certains phénomènes de la métamorphose dépendent directement d'une expression génique au moment de son induction. Pour ce faire, dans la mesure où les propriétés de l'actinomycine D permettent de penser qu'elle agit par inhibition de la synthèse du RNA messager et par conséquent des enzymes effecteurs, nous avons étudié l'influence de cet antibiotique sur la métamorphose induite par la thyroxine.

Les Axolotls utilisés étaient de souche blanche (homozygotes pour le gène *d*). Agés de 18 mois environ, pesant de 65 à 75 g ou de 75 à 85 g

selon les séries établies, ils étaient tous issus d'une même ponte provenant elle-même du stock d'Axolotls du Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris ([4]). Chaque série d'observations a porté sur la comparaison de trois lots d'animaux traités parallèlement : A, traité à l'actinomycine seule; T, traité à la thyroxine seule; AT, traité à la fois à l'actinomycine et à la thyroxine, soit simultanément, soit successivement selon les cas.

L'actinomycine D ([5]), en solution dans du liquide de Holtfreter, a été administrée en injections intrapéritonéales quotidiennes, à des doses variant de 0,5 à 1,5 μg/animal/jour. Les Axolotls ont été préalablement anesthésiés par immersion dans une solution aqueuse de MS 222 à 1 ‰ (Laboratoires Sandoz). Les animaux traités à la thyroxine seule ont également été anesthésiés dans les mêmes conditions. Ces anesthésies répétées n'ont pas eu d'influence apparente sur les phénomènes étudiés.

La thyroxine (DL-thyroxine Roche) a été administrée sous forme de solution dans l'eau d'élevage renouvelée chaque jour. Chaque individu était maintenu dans un récipient contenant 5 l d'eau avec une concentration en thyroxine de 100 μg/l les deux premiers jours du traitement, de 200 μg/l les jours suivants. Nous savions que dans ces conditions, à 18-20°C, les Axolotls normaux présentent les premiers signes de régression branchiale le 8e ou le 9e jour; la mue épidermique débute et s'amplifie ensuite. Au bout d'une vingtaine de jours, la métamorphose est achevée. Son cours est marqué extérieurement par la mue épidermique et l'acquisition d'une peau rèche, par la régression des branchies et des replis épais formant les nageoires dorsale et caudale et par l'élargissement de l'orifice buccal. Le squelette céphalique est remanié.

1. Traitement a l'actinomycine et la thyroxine débutant simultanément dans le lot AT. — *a. Première série.* — Dans le lot T, la régression branchiale commence le 9e jour et est achevée le 19e jour, la mue est généralisée à partir du 11e jour. Dans le lot AT, un animal commence à muer très discrètement le 13e jour seulement et meurt le 18e jour avec ses branchies intactes, ayant reçu au total 13 μg d'actinomycine (dont 5 μg avant le 9e jour). Le second animal mue légèrement à partir du 10e jour et ses branchies régressent, mais il meurt le 23e jour, les injections d'actinomycine (15 μg au total) ayant cessé depuis 3 jours.

Les animaux du lot A reçoivent au total 15 μg d'actinomycine en 20 jours et continuent à vivre pendant deux semaines (*voir* plus loin).

b. Deuxième série. — L'actinomycine est injectée en quantités plus fortes dès le début. Les individus des lots A et AT reçoivent ainsi chacun 20 μg d'actinomycine en 15 jours. Pour les trois animaux du lot AT, on note une desquamation discrète à partir du 11e jour, plus accentuée le 18e jour. Les branchies ne régressent pas chez l'un des trois individus, qui meurt le 20e jour; chez les deux autres, elles commencent à régresser avec du retard

mais sont encore présentes à la mort, qui survient le 19e et le 21e jour. L'action toxique de l'actinomycine est très nette dans ce cas, car les animaux du lot A meurent eux aussi, le 23e jour. Nous notons une forte vasodilatation périphérique avec hémorragies capillaires, et des signes d'hémorragie interne.

2. TRAITEMENT A L'ACTINOMYCINE PRÉCÉDANT LE TRAITEMENT A LA THYROXINE DANS LE LOT AT. — *a. Premières observations.* — Le lot A de la première série est repris : les individus avaient reçu 15 μg d'actinomycine en 20 jours. Soumis à l'action de la thyroxine, ils meurent le 14e jour de ce traitement sans avoir montré aucun signe de métamorphose.

b. Troisième série. — Les lots A et AT reçoivent 10 μg d'actinomycine par individu en 8 jours. Le lot AT est laissé au repos complet pendant 5 jours. Le traitement à la thyroxine commence le 6e jour. La mue débute discrètement le 15e jour seulement (au lieu du 9e jour dans le lot T). La mort survient le 21e jour, les branchies étant restées intactes (elles étaient complètement régressées depuis le 15e jour dans le lot T). Le témoin du lot A est encore vivant après 46 jours mais des cloques cutanées sont apparues le 33e jour.

L'actinomycine exerce donc une influence durable sur la physiologie de l'individu, plus nette que dans les deux premières séries, où la thyroxine commençait d'agir en même temps que l'antibiotique.

c. Quatrième série. — Les lots A et AT reçoivent au total 5 μg d'actinomycine par individu, en 4 jours. Puis le lot AT est mis au repos pendant quatre autres jours et la thyroxine est administrée à partir du 5e jour. Dans ces conditions, on n'observe pas d'inhibition de la métamorphose mais un ralentissement des phénomènes de mue et de régression branchiale par rapport au lot T.

La comparaison avec la série précédente fait ressortir la nécessité d'une dose suffisante d'actinomycine (10 μg) pour que l'inhibition soit franche tout en n'entraînant pas une mort trop rapide des individus traités.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS. — Ces expériences préliminaires permettent déjà d'affirmer que, dans des conditions définies, l'actinomycine D inhibe, tout en les dissociant partiellement, les transformations métamorphotiques induites chez l'Axolotl par la thyroxine. Si la mue épidermique peut apparaître comme moins sensible à cette inhibition, il n'en est pas de même pour les branchies *qui persistent au lieu de régresser.* Le conflit entre l'action métamorphosante de la thyroxine et l'action nettement inhibitrice de l'actinomycine est fatal car, dans les conditions où l'actinomycine seule serait bien supportée, les animaux traités par les deux substances meurent assez rapidement sans s'être métamorphosés ou en tout début de métamorphose.

Compte tenu du blocage de la synthèse du RNA messager par l'actinomycine qui se combine au DNA nucléaire, nous pouvons penser que, dans

les conditions normales, l'action de la thyroxine doit s'exercer d'abord sur l'expression de certains gènes pour déclencher soit directement la production d'enzymes protéolytiques, soit la différenciation préalable de macrophages sécrétant ces enzymes en grandes quantités (2). Comme l'a suggéré Weber pour la métamorphose induite par la thyroxine chez l'Anoure *Xenopus* (2), on peut aussi penser que ce sont des produits issus de l'action initiale de la thyroxine au niveau des tissus qui agiraient eux-mêmes pour déclencher la suite des processus d'histolyse. Mais ici encore nous pouvons admettre que ces produits, interviendraient par un mécanisme génique pour assurer la différenciation des macrophages. En tous cas, nos expériences étayent une des possibilités examinées par Weber (2), selon laquelle les phénomènes d'histolyse de la métamorphose ne seraient pas obligatoirement dus à l'activation d'enzymes préexistant dans des lysosomes, mais surtout à une néoformation enzymatique précédant immédiatement l'histolyse généralisée.

D'autre part, on a récemment montré que la thyroxine peut stimuler la synthèse de certaines protéines même en présence d'actinomycine, dans des systèmes acellulaires *in vitro* (6). Ceci pourrait expliquer la persistance dans nos expériences d'une kératinisation épidermique qui semble moins sensible à l'inhibition par l'actinomycine que les processus globaux d'histolyse.

Il nous semble peu vraisemblable, dans l'état actuel de la question, que la thyroxine agisse en permettant la mise en œuvre de RNA messager déjà présent dans le cytoplasme. Il est plus probable que l'action de la thyroxine se manifeste au niveau génique, comme pour certaines hormones déjà étudiées [(7), (8), (9)] ou pour l'induction de la synthèse d'enzymes par des hormones (10).

Des expériences en cours sur des têtards d'Anoures devront permettre de préciser certains problèmes évoqués ci-dessus.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Ory, aide-biologiste du C. N. R. S.

(2) R. Weber, *Helv. physiol. pharmacol. Acta*, 21, 1963, p. 277-291.

(3) R. Weber, *Ciba Found. Symp. Lysosomes*, 1963, p. 282-300.

(4) M. le Professeur L. Gallien a fait don de cette ponte qui a constitué l'origine de notre stock.

(5) Fournie par Merck and Co, Inc. New-York.

(6) L. Sokoloff, C. M. Francis et P. L. Campbell, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 728-736.

(7) U. Clever, *Chromosoma*, 12, 1961, p. 607-675.

(8) P. V. Angeletti, M. L. Salvi et G. Tacchini, *Experientia*, 20, 1964, p. 612.

(9) R. Eisenstein et M. Passavoy, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 117, 1964, p. 77-79.

(10) P. Karlson, *Persp. Biol. Medic.*, 6, 1963, p. 203.

(*Laboratoire de Chimie biologique et Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

BIOPHYSIQUE. — *Résonances piézoélectriques de la xanthosine, de l'inosine et de divers amino-acides.* Note (*) de MM. **Dane Vasilescu** et **Guy Mesnard**, transmise par M. Georges Déjardin.

Des résonances piézoélectriques ont été observées pour les substances suivantes : xanthosine, inosine, glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, sérine, thréonine, cystéine, méthionine, acide aspartique, lysine, tyrosine, histidine, cystine, proline et hydroxyproline.

Les investigations ont porté sur des substances organiques qui présentent de l'intérêt du point de vue biologique et dont les formes cristallines sont généralement dépourvues de centre de symétrie, ce qui laisse prévoir l'existence de la piézoélectricité. Afin de mettre en évidence des résonances de nature piézoélectrique correspondant à des couplages électromécaniques très faibles, on a réalisé un spectrographe à superréaction avec modulation de fréquence [1]. Les résultats relatifs à des nucléosides des acides nucléiques ont fait l'objet de Notes antérieures [2].

On a étudié des produits analogues et obtenu des effets de résonance avec la xanthosine (9-β-D-ribofuranosido-xanthine) et l'inosine (9-β-D-ribofuranosido-hypoxanthine). La figure 1 se rapporte à la xanthosine, f_D étant la fréquence de découpage de l'oscillateur haute fréquence. Par contre, la piézoélectricité n'a pas été décelée pour la désoxyinosine et les bases hétérocycliques (xanthine et hypoxanthine) des nucléosides précédents.

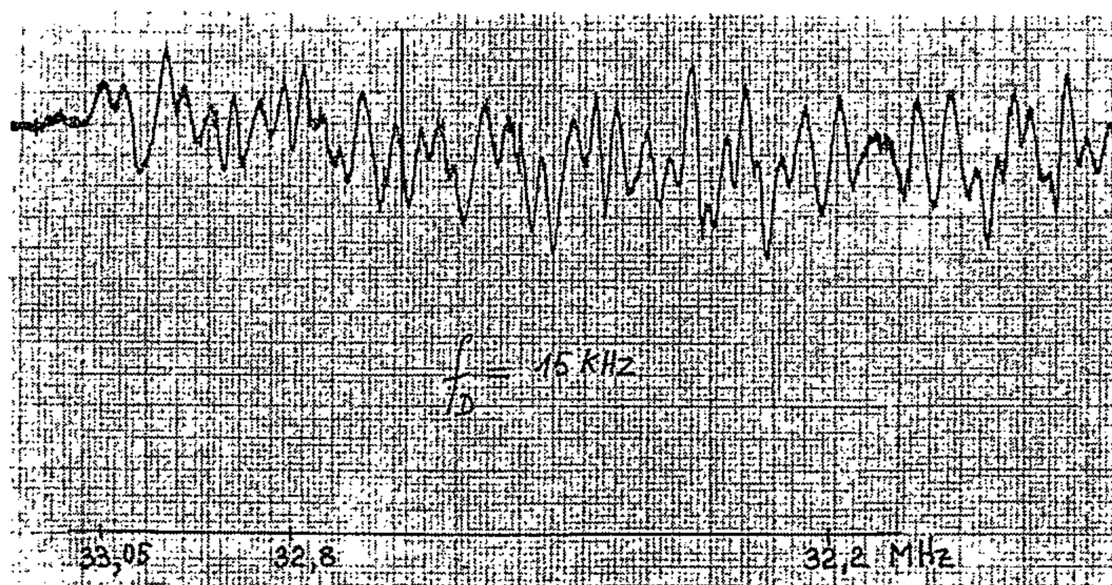


Fig. 1. — Xanthosine.

Le cas des amino-acides est important du fait de la relation de ces substances avec les protéines. La piézoélectricité de certaines protéines (myosine, actomyosine, collagène) a été signalée par Duchesne et coll. [3]. En outre, dans une liste dressée par Mason [4], on trouve des informations sur le comportement de certains amino-acides et de leurs sels; c'est ainsi que divers sels de la L-tyrosine et de la L-histidine sont piézoélectriques,

avec un couplage électromécanique plus ou moins fort; l'acide amino-acétique (glycine) et la L-leucine le sont aussi, mais le couplage serait faible.

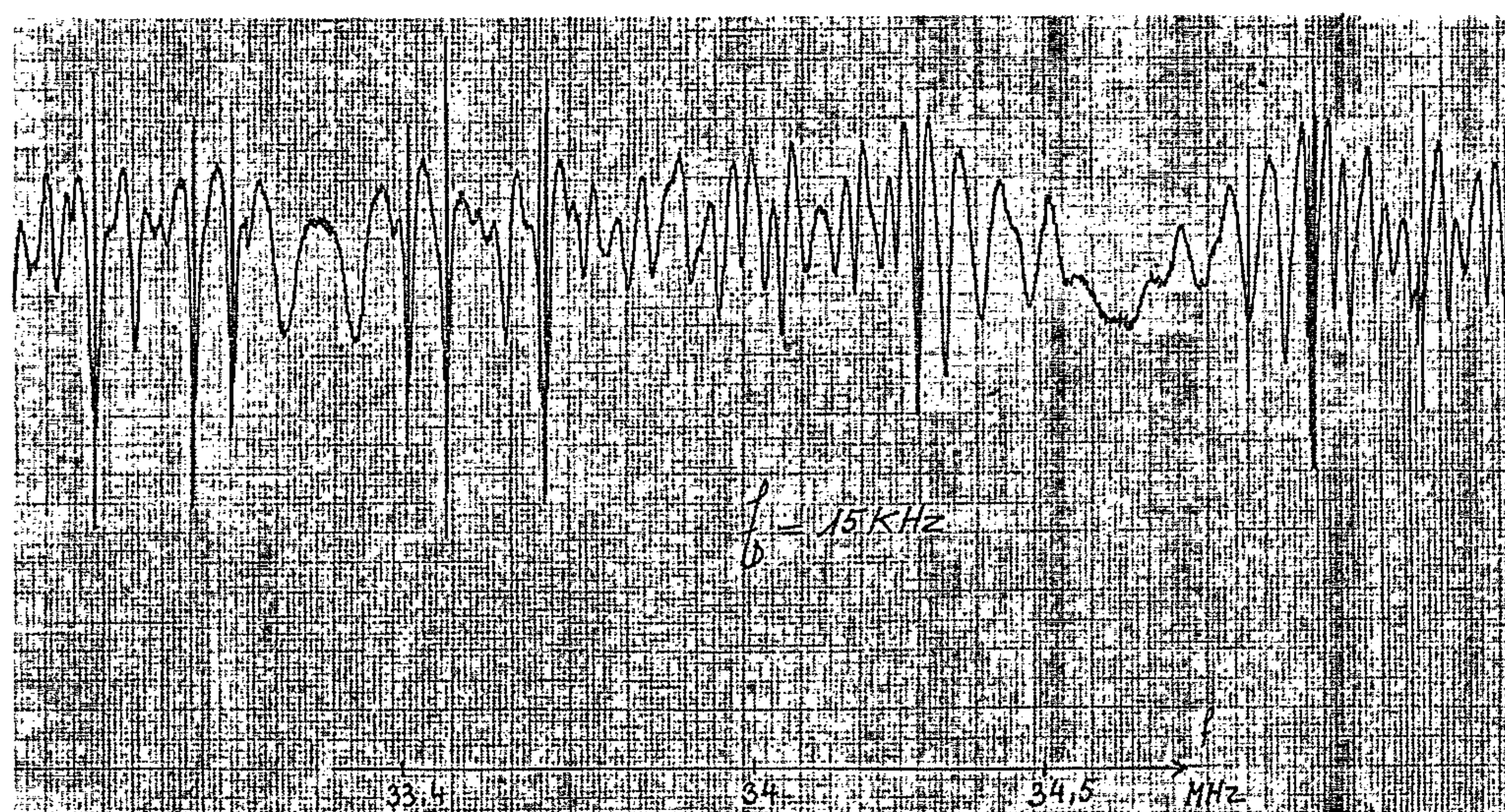


Fig. 2. — L (—)-tyrosine.

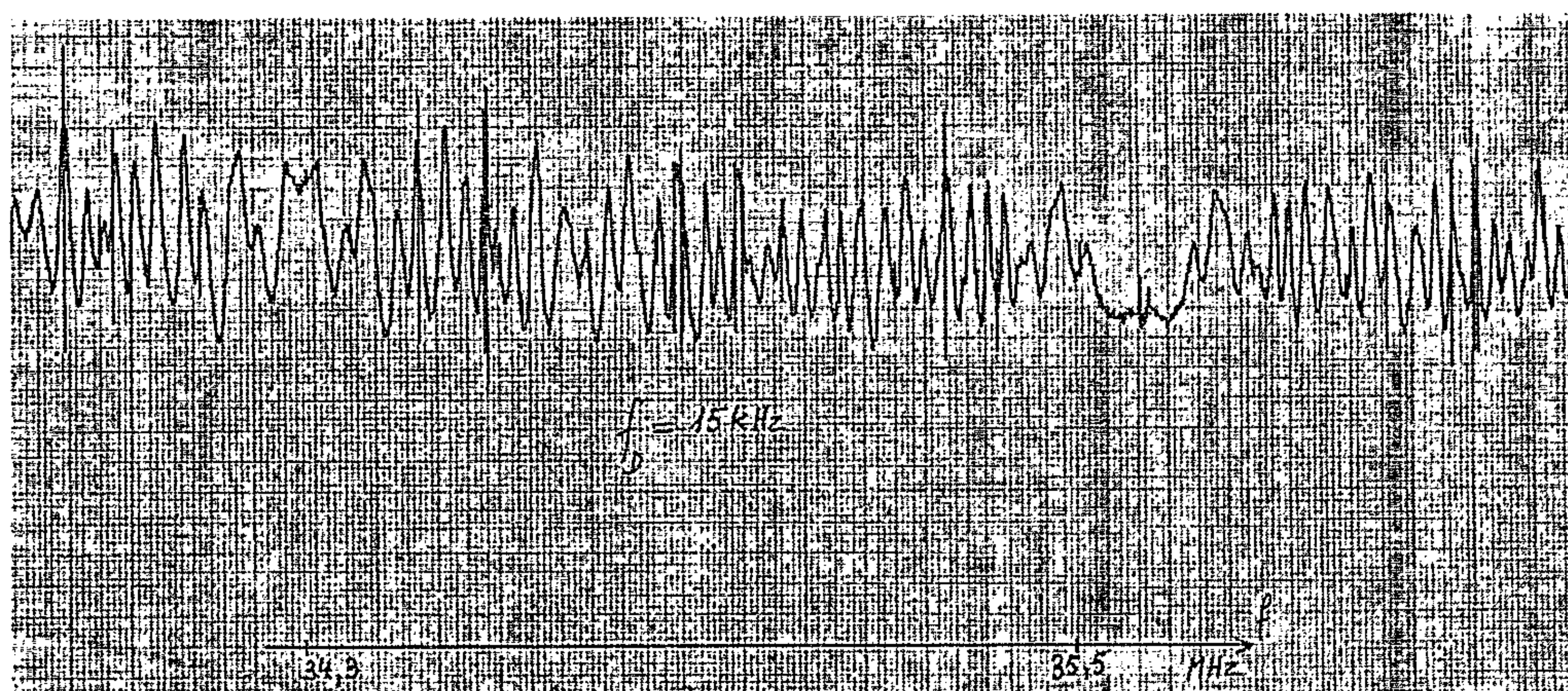


Fig. 3. — L (—)-proline.

Afin de compléter ces indications sommaires, on a examiné systématiquement les 20 types principaux d'amino-acides, sous diverses formes, en particulier les formes L qui interviennent dans la constitution des protéines naturelles et sont généralement lévogyres (ce qu'indique le signe — placé entre parenthèses, le signe + correspondant aux substances dextrogyres). Un grand nombre d'amino-acides sont effectivement piézo-électriques. Les spectres des figures 2 et 3 concernent la L-tyrosine et la L-proline. Des spectres analogues ont été obtenus, dans l'intervalle de 20 à 40 MHz, avec les produits dont le symbole figure en *caractères gras* dans la deuxième colonne du tableau.

Amino-acides.	Types étudiés.
Glycine	**Glycine** (*a*)
Alanine	β—alanine, **D—alanine**, **DL**
Valine	**D(—)**, L(+), DL
Leucine	**L(—)**, DL
Isoleucine	**DL**
Sérine	**DL** (*b*)
Thréonine	**DL** (*b*)
Cystéine	**Cystéine base**
Méthionine	**DL**
Acide glutamique	L(+), L(—)
Acide aspartique	**L(+)**, DL
Lysine	**L—Lysine monochlorhydrate**
Arginine	L(+)
Phénylalanine	D(+), L(—)
Tyrosine	**L(—)**, **DL**
Tryptophanne	L(—), DL
Histidine	**L(—) base**, DL
Cystine	**L(—)**
Proline	**L(—)**, DL
Hydroxyproline	**L(—)**

(*a*) Piézoélectricité forte; (*b*) Piézoélectricité faible.

(*) Séance du 26 avril 1965.

[1] G. MESNARD et D. VASILESCU, 89e *Congrès des Sociétés savantes*, Lyon, avril 1964, p. 185.

[2] G. MESNARD et D. VASILESCU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3373; 259, 1964, p. 1451.

[3] J. DUCHESNE, J. DEPIREUX, A. BERTINCHAMPS, N. CORNET et J. M. VAN DER KAA, *Nature*, 188, 1960, p. 405.

[4] W. P. MASON, *Piezoelectric Crystals and their application to Ultrasonics*, Van Nostrand, New-York, 1950, p. 51.

(*Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activité cytolytique des carbinols α-méthyliques et des alcools normaux à l'égard des cellules de Mammifères maintenues en culture sur milieu semi-synthétique.* Note (*) de M. **Antoine Sassine**, Mlle **Roselyne Mai**, MM. **A. Bernard Lindenberg** et **Jean Boucomont**, présentée par M. Bernard Halpern.

En culture de survie, le méthanol, l'éthanol, le propanol secondaire et le butanol tertiaire — constituant la série des quatre carbinols α-méthyliques — déterminent la lyse d'une espèce cellulaire donnée à la même activité thermodynamique dans le milieu nutritif. La résistance des cellules rénales de singe est 20 fois environ plus grande que celle des cellules rénales de cobaye. Avec les alcools normaux, l'activité nécessaire pour provoquer la cytolyse augmente au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série, si bien que la cytolyse franche ne peut plus être observée avec l'heptanol, cet alcool provoquant toutefois le phénomène de fixation histologique.

Le présent travail entre dans le cadre de nos recherches entreprises en vue d'éprouver la résistance de différentes espèces cellulaires à l'action de substances étrangères à l'organisme mais d'un emploi courant par l'Homme, soit comme stimulants alimentaires dont l'alcool et le vin, soit comme adjuvants en technologie alimentaire, soit encore comme agents thérapeutiques délivrés sans ordonnance médicale.

Nous relatons présentement les premières expériences concernant l'éthanol et les alcools aliphatiques en général, destinées à vérifier le caractère non spécifique de l'action cytolytique de ces molécules librement diffusibles dans les membranes cellulaires, n'excluant pas pour autant une sensibilité très différenciée à leur égard de cellules d'origine variée.

Technique. — Nous avons utilisé pour ce travail des *cellules de rein de singe*, fournies par l'Institut Pasteur de Paris; des *cellules cancéreuses* Kb (épithélioma du plancher buccal humain) maintenues en culture au laboratoire à partir d'une souche en provenance de ce même Institut; des *cellules rénales* et des *cellules cardiaques* de cobaye, isolées et cultivées au laboratoire, à partir d'organes d'animaux adultes mâles ou femelles de la manière qui suit. L'animal est sacrifié par décapitation rapide et saigné au maximum. L'organe est prélevé aseptiquement, lavé à l'aide d'une solution de Hanks, débarrassé de sa capsule dans le cas du tissu rénal, puis mis dans le récipient de prétrypsination où il est coupé menu en cabine stérile. Ainsi préparé, l'organe est soumis à une prétrypsination à 37°C durant 30 mn dans du liquide de Hanks contenant 2,5 % de trypsine. La préparation est ensuite débarrassée du liquide de prétrypsination, puis soumise à la trypsination continue selon la méthode de Betz et Maurin [1], qui permet l'obtention d'éléments unicellulaires demeurant intacts en présence de trypsine dans un liquide refroidi à 0°C. Le liquide contenant les cellules est ensuite réparti aseptiquement dans des tubes coniques, et centrifugé pendant 10 mn à 1800 t/mn. Le culot obtenu est

mis en suspension dans du liquide de Hanks (sans trypsine) et centrifugé, l'opération étant répétée deux fois, afin de débarrasser les cellules des traces de trypsine.

Le culot final est mis en suspension dans le liquide nutritif à l'hydrolysat de caséine pour le rein de cobaye, et dans le « milieu pour rein de singe » (constitué par un mélange à parties égales de liquide de Parker et de liquide de Hanks) pour les cellules de singe. La suspension cellulaire est ensuite répartie dans des tubes de culture autoclavés, à lame et sans lame, à raison de 2 ml par tube. Ceux-ci sont alors mis à l'étuve à 37°C, dans une position horizontale, durant 4 à 5 jours, pour obtenir une stabilisation et un collage satisfaisants des cellules.

Pour déterminer l'activité cytologique d'un alcool, celui-ci est additionné au milieu nutritif en quantité mesurée et variable. Les tubes témoin sans alcool et les tubes d'expérience sont de nouveau mis à l'étuve à 37°C, pendant 24 h généralement. Ce temps écoulé, on procède à l'examen de l'état des cellules au microscope inversé, cet examen étant complété par des observations à un plus fort grossissement, effectuées sur des cultures en tubes à lame, après fixation et coloration au giemsa lent.

L'étude microscopique de nos préparations permet de déterminer le *début d'action lytique* et l'*action lytique totale* des alcools étudiés; le début d'action étant les premières manifestations toxiques visibles au microscope, se traduisant par une destruction encore très partielle des cellules en présence; la lyse complète se caractérisant par la destruction massive quasi totale de toutes les cellules de la préparation.

Pour chaque alcool nous avons réalisé deux à trois expériences, les écarts constatés étant de ± 10 %.

TABLEAU I.

Concentrations cytolytiques de l'éthanol
(en grammes par litre du milieu nutritif).

		Seuil cytolytique.	Cytolyse totale.
Cobaye	Cœur	0,4	0,7
Cobaye	Rein	0,6	1,0
Singe	Rein	10,0	20,0
Homme	Cellules cancéreuses Kb	10,0	25,0

Les résultats du tableau I montrent d'abord que chez le Cobaye les cellules cardiaques ne sont qu'une fois et demie plus sensibles à l'action cytolytique de l'éthanol que les cellules rénales. Tout à fait considérable en revanche apparaît la différence de sensibilité entre cellules rénales de Cobaye et de Singe, dans un rapport de 20 à 1 notamment.

Les résultats consignés dans le tableau II sont exprimés en concentrations actives, approchées par la formule $N_2/(N_1+N_2)\gamma$, où N_1 et N_2 indiquent respectivement le nombre de molécules-grammes d'eau et d'alcool dans 1 l

de liquide nutritif, γ étant le coefficient d'activité thermodynamique de l'alcool en solution diluée dans l'eau, à 25°C (²). A noter que 1 l de solution nutritive à l'hydrolysat de caséine contient 10 g de substance sèche.

Les premiers alcools miscibles à l'eau ont été additionnés au milieu en quantité mesurée, permettant le calcul de l'activité; pour les alcools supérieurs à miscibilité limitée, l'activité est obtenue par dilution du milieu nutritif saturé en alcool à 37°C.

TABLEAU II.

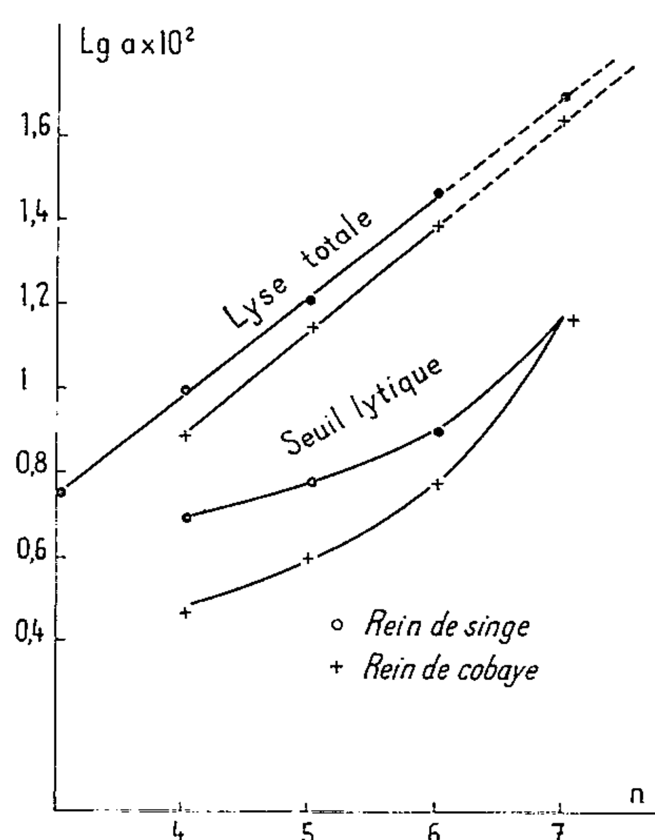
Concentrations actives, $a \times 10^2$, à l'égard de cellules rénales, de Singe et de Cobaye, à 37°C.

			Seuil de cytolyse.	Cytolyse totale.
Carbinols α-méthyliques.				
Méthanol	$(H)(H)(H)C{-}OH$	Singe	1,90	4,50
		Cobaye	0,095	0,166
Ethanol	$(H)(H)(H_3C)C{-}OH$	Singe	1,33	3,25
		Cobaye	0,09	0,156
Propanol″	$(H)(H_3C)(H_3C)C{-}OH$	Singe	1,90	3,54
		Cobaye	0,093	0,163
Butanol‴	$(H_3C)(H_3C)(H_3C)C{-}OH$	Singe	1,90	3,50
		Cobaye	0,09	0,165
Alcools normaux.				
Propanol		Singe	2,60	5,7
		Cobaye	0,15	0,35
Butanol		Singe	5,0	12,0
		Cobaye	3,0	8,0
Pentanol		Singe	6,0	16,0
		Cobaye	4,0	14,0
Hexanol		Singe	8,0	30,0
		Cobaye	6,0	25,0
Heptanol		Singe	15,0	-
		Cobaye	15,0	-

On voit alors que les quatre carbinols de la série de substitution α-méthylique du méthanol provoquent le seuil d'action lytique ou la lyse complète des cellules à une activité thermodynamique constante pour chacun de ces deux stades lytiques d'un type cellulaire donné, prouvant ainsi le caractère physicochimique de l'action dissolvante de ces alcools, s'exerçant au niveau de la structure membranaire. Le mécanisme en serait simple : les quatre carbinols présentent un coefficient de solubilité comparable

dans les lipides polaires de la membrane cellulaire, si bien qu'à une activité égale correspond une concentration alcoolique égale dans le milieu lipoïdique limitant la cellule.

Quant aux alcools normaux supérieurs au propanol, leur concentration active cytolytique ne cesse d'augmenter avec le nombre n de groupements hydrocarbones de la chaîne aliphatique (*fig.*). La lyse totale prise comme



test, le logarithme de l'activité cytolytique a s'accroît linéairement avec n, en suivant la relation approchée : $\text{Log}\, a = \text{Cte}\, n - 2$, avec un coefficient angulaire plus prononcé toutefois pour les cellules plus sensibles de rein de cobaye; si bien que la différence de sensibilité entre cellules de singe et de cobaye s'amenuise au fur et à mesure qu'on monte dans la série.

Signalons enfin que si la cytolyse totale des cellules rénales ne peut plus être obtenue avec l'heptanol, même à saturation dans le milieu, cet alcool détermine toutefois une *fixation cytologique* de la membrane cellulaire à 0,5 d'activité environ; nous y reviendrons.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 224.

(2) J. A. V. Butler, D. W. Thompson et W. H. Mc Lennan, *J. Chem. Soc.*, London, 1933, p. 674.

(*Laboratoire d'Hygiène de la Faculté de Médecine et Laboratoire de Biochimie physique du C. N. R. S., Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Structure et synthèse du cytisoside*. Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlles **Marie-Louise Bouillant** et **Andrée Durix**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'identité de la tri-O-méthylvitexine et du di-O-méthylcytisoside montre que le cytisoside est la méthyl-4′ vitexine, c'est-à-dire la β-D-glucopyranosyl-8 dihydroxy-5.7 méthoxy-4′ flavone. Comme la vitexine, le cytisoside s'isomérise partiellement par traitement acide en isocytisoside. Un mélange de ces deux isomères a pu être obtenu par action de l'acétobromoglucose sur l'acacétine, suivie d'une hydrolyse acide.

Le cytisoside a été isolé par Paris (1) des feuilles et des fleurs du Cytise (*Cytisus laburnum* L.) et Paris et Stambouli (2) ont montré que cette glycoflavone non hydrolysable dérivait de l'acacétine (dihydroxy-5.7 méthoxy-4′ flavone), par la similitude des spectres ultraviolet et infrarouge et par l'obtention de phloroglucinol, d'acide anisique et de *p*-méthoxyacétophénone par dégradation alcaline. Par analogie avec la structure alors proposée pour la vitexine (3), ces auteurs proposèrent pour le cytisoside une structure de glycosyl-8 acacétine.

Ces résultats furent remis en question par Hörhammer et coll. (4) à la suite des travaux de Sachs (5) qui avait isolé des fleurs de *Cytisus laburnum* la vitexine, l'orientine et la linarine (rutinoside-7 de l'acacétine).

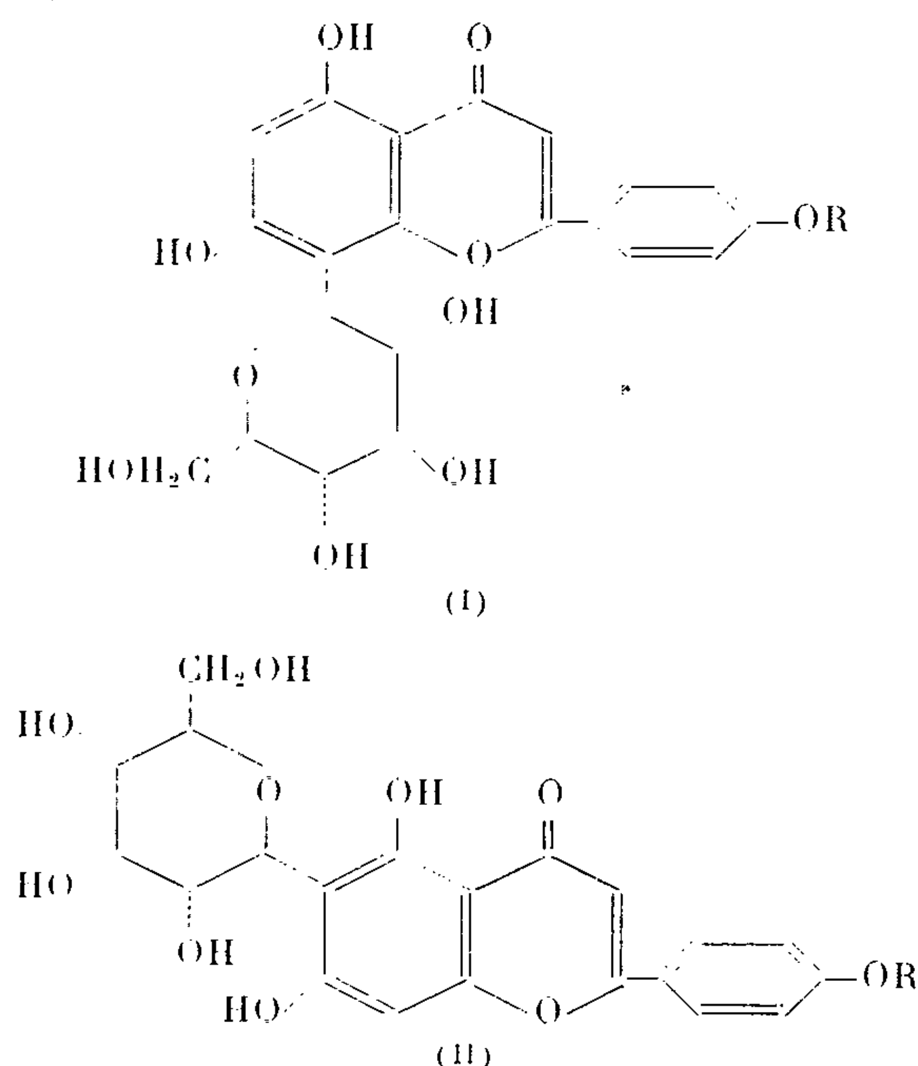
Nous avons confirmé les données de Paris en obtenant à partir des feuilles de Cytise des cristaux jaune pâle, F 235-236° (Kofler) (déc.), $[\alpha]_D - 22°$ (pyridine), λ_{max} 271 et 327 mμ (éthanol); 281, 300 (infl.) et 345 mμ (AcONa); 279 et 365 mμ (NaOH); 280, 303, 337 et 380 mμ ($AlCl_3$) de mêmes caractéristiques chromatographiques qu'un échantillon fourni par le Professeur Paris.

Par acétylation pyridinique à 100° ou en présence d'acide sulfurique, nous avons obtenu un hexaacétate cristallisant sous deux formes F 170-174° et F 217-222° (Kofler), $[\alpha]_D - 93°$ (pyridine), λ_{max} 254 et 323 mμ (éthanol), 258 et 323 mμ ($AlCl_3$).

Analyse : $C_{34}H_{34}O_{16}$, calculé %, C 58,45; H 4,90; trouvé %, C 58,37; H 4,98.

Par méthylation des hydroxyles phénoliques par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent dans le diméthylformamide, nous avons pu isoler des cristaux d'un dérivé méthylé dont le spectre ultraviolet λ_{max} 266 et 331 mμ (éthanol) n'est pas modifié par l'acétate de sodium ou le chlorure d'aluminium, ce qui indique l'absence d'hydroxyle libre en 5 et en 7. Nous avons pu comparer ce di-O-méthylcytisoside à un échantillon de tri-O-méthylvitexine fourni par le Docteur Horowitz. Séparément ou en mélange, les deux produits commencent à fondre à 190°; le spectre infrarouge et le comportement chromatographique sont identiques.

Horowitz et Gentili ([5]) ayant récemment montré que le sucre attaché en position 8 du squelette flavonique de la vitexine (I, R=H) était le β-D-glucopyranose, il s'ensuit que le cytisoside qui a la structure de la méthyl-4′ vitexine est la β-D-*glucopyranosyl*-8 *dihydroxy*-5.7 *méthoxy*-4′ *flavone* (I, R=CH_3)



Cette structure est confirmée par les spectres R.M.N. de l'acétate ([7]) et du triméthylsilyléther ([8]) du cytisoside. Le premier (dans $CDCl_3$) présente les pics correspondant à six groupements acétoxy dont quatre aliphatiques (δ 1,73, 1,92, 2,01 et 2,08.10^{-6}) et deux aromatiques (δ 2,42.10^{-6}), un méthoxy (δ 3,93.10^{-6}), sept protons aliphatiques entre 4 et 6.10^{-6} et six aromatiques : deux singlets H 3 et H 6 (δ 6,66 et 6,82.10^{-6}) et deux doublets H 3′5′ et H 2′6′ (δ 7,21 et 8,05.10^{-6}; J = 9 c.p.s.) ([9]). Le second (dans CCl_4) permet de mettre nettement en évidence le doublet H 1 du glucose (δ 4,80.10^{-6}) dont le couplage (10 c.p.s.) est le même que dans la vitexine; H 3 (6,36), H 3′5′ (6,95) et H 2′6′ (7,92) sont légèrement déplacés vers les champs croissants, H 6 (6,15) beaucoup plus fortement.

Nous avons d'autre part constaté que, comme la vitexine ([10]), le cytisoside subit une isomérisation partielle par chauffage prolongé en milieu acide. La chromatographie sur papier du produit brut donne deux taches dont l'une correspond au cytisoside lui-même, l'autre à un isomère que nous proposons d'appeler *isocytisoside*. Par analogie avec l'isovitexine (II, R=H) ([6]), l'isocytisoside doit être la β-D-glucopyranosyl-6 acacétine (II, R=CH_3). Spectre ultraviolet : λ_{max} 274 et 332 mμ (éthanol); 279, 300 (infl.) et 335 mμ (AcONa); 283, 304, 341, 380 mμ (infl.) ($AlCl_3$); R_f 0,55 (AcOH, 15 %); 0,73 (AcOH, 30 %); 0,75 (BAW, 4 : 1 : 5); 0,27 (Na_2CO_3 aq., 10 %).

A la suite des travaux sur la C-méthylation en position 6 des dihydroxy-5.7 flavones [11], nous avons examiné l'action de l'acéto-bromoglucose sur l'acacétine en présence de méthylate de sodium. Après élimination de l'acacétine non transformée, la chromatographie sur papier du produit brut présente une tache principale de même R_f que l'iso-cytisoside. Après hydrolyse acide prolongée du produit brut, l'extrait butanolique donne deux taches identifiées respectivement au cytisoside et à l'isocytisoside.

On peut en conclure que la C-glucosylation, comme la C-méthylation s'effectue de façon prépondérante, sinon exclusive, en position 6 et que l'isocytisoside initialement formé s'isomérise partiellement au cours du chauffage en milieu acide.

Nous avons également obtenu un mélange de cytisoside et d'isocytiso-side, ce dernier étant le plus abondant, par hydrolyse acide de la méthyl-4' saponarine [λ_{max} 273 et 333 mμ (éthanol); 281, 303, 341 et 380 mμ ($AlCl_3$); R_f 0,79 (AcOH, 15 %); 0,89 (AcOH, 30 %); 0,58 (CO_3Na_2 aq., 10 %)] que nous avons préparée par action du sulfate de méthyle sur une solution de saponarine dans la soude diluée. La saponarine étant le glucoside-7 de l'isovitexine [10], comme nous l'ont confirmé les spectres R.M.N. de l'acétate [12] et du triméthylsilyléther [8] (H 8, δ 6,98 et 6,83.10^{-6} respectivement), la méthyl-4' saponarine est le glucoside-7 de l'isocytisoside dont l'hydrolyse acide donnerait l'isocytisoside seul si elle ne s'accompagnait d'une isomérisation partielle de ce dernier en cytisoside.

L'ensemble des faits exposés est donc parfaitement en accord avec la présence d'un reste D-glucopyranosyl dans le cytisoside, l'isocytisoside et la saponarine, et avec l'isomérisation des C-glycoflavones par transposition de Wessely-Moser.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.
(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1659; *Ann. Pharm. franç.*, 19, 1961, p. 435.
(3) W. H. Evans, A. Mc Gookin, L. Jurd, A. Robertson et W. R. N. Williamson, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3510.
(4) L. Hörhammer, H. Wagner et P. Beyersdorff, *Naturwissenschaften*, 49, 1962, p. 392.
(5) *Zur Kenntnis neuer C-glykoside*, Diss., München, 1963.
(6) *Chem. and Ind.*, 1964, p. 498.
(7) Dû à D. Gagnaire.
(8) Dû à J. Kagan.
(9) J. Massicot et J. P. Marthe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1962; J. Massicot, J. P. Marthe et S. Heitz, *Ibid.*, 1963, p. 2712.
(10) M. K. Seikel et T. A. Geissman, *Arch. Biochem. Biophys.*, 71, 1957, p. 17.
(11) A. C. Jain et T. R. Seshadri, *J. Sci. Ind. Res. India*, 14 A, 1955, p. 227.
(12) Dû à J. Massicot.

(*Faculté des Sciences*, 93, *rue Pasteur*, *Lyon*, *Rhône*.)

BIOCHIMIE. — *Caractérisation électrophorétique des composants du mucus bronchique.* Note (*) de MM. **Raymond Havez, Philippe Roussel, Yves Moschetto, Pierre Degand** et **Gérard Biserte**, présentée par M. Jean Roche.

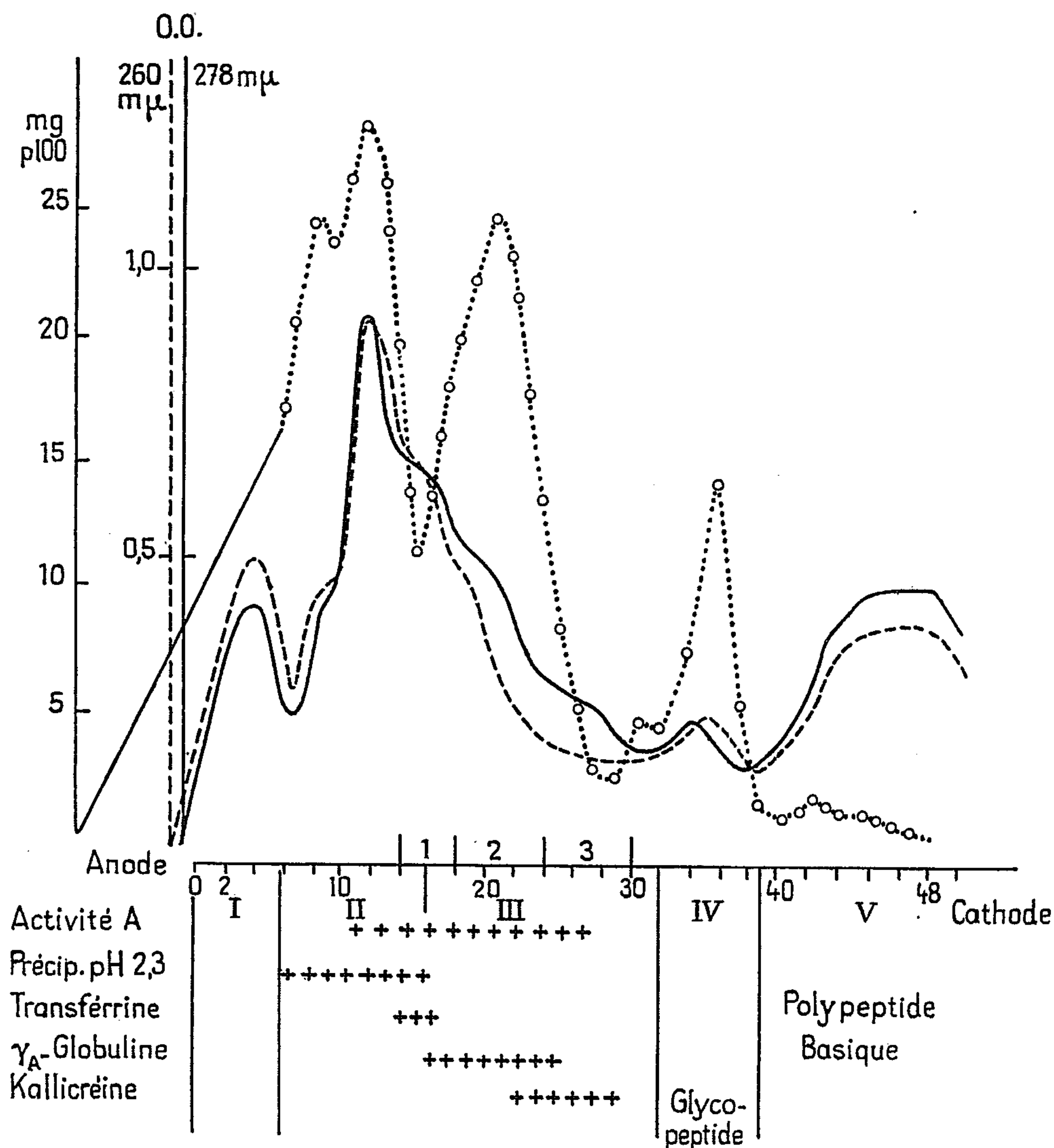
Après réduction par la cystéine, dialyse et lyophilisation, une préparation de mucus bronchique peut être aisément fractionnée par électrophorèse préparative en film liquide. L'étude électrophorétique et immunoélectrophorétique des fractions permet de caractériser de l'anode vers la cathode : des acides nucléiques, la sérum-albumine, la mucine bronchique, une transferrine bronchique (identique antigéniquement à la lactotransferrine), une fraction présentant une activité de kallicréine, et vers la cathode, un glycopeptide neutre et une fraction polypeptidique basique.

L'étude des constituants insolubles du mucus bronchique a été effectuée par fractionnement électrophorétique en film liquide et caractérisation par différents procédés analytiques (réactions colorées, spectres, électrophorèse sur papier et surtout immunoélectrophorèse).

Le mucus bronchique prélevé chez un sujet de groupe sanguin A est lavé abondamment par du sérum physiologique. La partie géliforme, qui est ainsi débarrassée de ses composants solubles dans l'eau ([1]), est traitée par la cystéine 0,1 M à pH 7 et à 37°C pendant 2 h sous atmosphère d'azote. Ce traitement lui fait perdre ses qualités rhéologiques et une partie importante de sa viscosité [([2]), ([3])]. La solution dialysée 3 jours contre eau distillée à 4°C est lyophilisée. Cette préparation est dissoute en tampon TRIS (0,08 M)-acide citrique (0,008 M) de pH 8,6 (400 mg pour 15 ml). L'électrophorèse préparative en film liquide est conduite en appareil Elphor-VAP, en utilisant le tampon précédent pour la chambre d'électrophorèse et un tampon trois fois plus concentré de même pH pour les compartiments des électrodes. Une différence de potentiel de 1750 V sous 160 mA donne un fractionnement satisfaisant avec une vitesse d'injection de la solution tampon de 74 ml/h. La température de la chambre d'électrophorèse est maintenue à 5°C. La densité optique des fractions séparées est mesurée à 2 780 et à 2 600 Å. Les oses réducteurs libérés par hydrolyse sont dosés par la méthode à l'orcinol de Rosevear et Smith ([4]).

Le fractionnement obtenu est schématisé dans la figure 1. La fraction qui migre le plus rapidement vers l'anode (fraction I) correspond essentiellement à des acides nucléiques, caractérisés par la réaction de Dische ([5]) et par leur spectre. La fraction II, riche en oses réducteurs, précipite à pH 2,3 et présente les caractères d'une mucine encore souillée de protéines identifiées en immunoélectrophorèse surtout à la sérum-albumine. La troisième fraction (fraction III), caractérisée dans le diagramme grâce à la courbe de dosage des oses réducteurs, possède une activité très importante de substance de groupe sanguin A. Cette fraction

migre vers l'anode en électrophorèse sur papier à pH 3,9 et se colore intensément par le réactif de Schiff après oxydation periodique. Elle renferme également des protéines et des glycoprotéines neutres qu'on décèle dans



Électrophorèse préparative en film liquide à pH 8,6 du mucus bronchique humain traité par la L-cystéine. Les fractions séparées sont recueillies dans 48 tubes numérotés de l'anode vers la cathode. La densité optique des fractions séparées est mesurée à 278 mμ (———) et à 260 mμ (- - - -). Les oses réducteurs libérés par hydrolyse sont dosés par la méthode à l'orcinol (0···0···0).

le diagramme d'électrophorèse préparative grâce à la courbe des densités optiques à 2 780 Å. L'étude immunoélectrophorétique réalisée avec un immunsérum anti-sécrétion bronchique permet d'identifier trois fractions de l'anode vers la cathode (fractions 1 à 3). La première est une *transferrine* bronchique, capable de se combiner au fer (l'emploi du ^{59}Fe permet d'obtenir un arc de précipitation immunoélectrophorétique révélable par

autoradiographie). Cette transferrine bronchique est également révélée par un immunsérum spécifique de la lactotransferrine humaine, dont elle possède la totalité des déterminants antigéniques. Elle ne possède au contraire aucun motif antigénique commun avec la sidérophiline plasmatique. La fraction III-2 correspond à des γ_A-globulines, identiques aux γ_A-globulines du sérum, et qui représentent des anticorps réaginiques retrouvés dans le mucus bronchique en quantité supérieure à celle du sérum sanguin [(6), (7)]. La fraction III-3, qui possède une mobilité électrophorétique de β_2-globuline, s'identifie à un composant des sécrétions bronchiques et salivaires que nous avons décrit antérieurement (8) sous le nom de β_{2S}-globuline. Elle possède une action hypotensive chez le Chien atropinisé et elle se comporte également comme une estérase vis-à-vis de substrats synthétiques comme le benzoyl-L-arginine-méthylester et le p-toluènesulfonyl-L-arginine-métylester. Son coefficient d'activité (unité estérasique/mg/h), rapporté à la densité optique mesurée à 2 780 Å, est de 25. Ces résultats nous permettent d'envisager qu'il s'agit d'une kallicréine bronchique, analogue du point de vue antigénique à la kallicréine salivaire. Dans la zone cathodique du diagramme, la fraction IV est de nature glycopeptidique et la fraction V correspond à des polypeptides basiques dont l'identification est en cours.

On peut donc conclure qu'il existe dans le mucus bronchique, à côté de la mucine et des substances de groupe sanguin déjà identifiées par Bukantz (9) et Brogan (10), une faible fraction d'acides nucléiques, mais surtout un ensemble de protéines et de glycoprotéines (transferrine, γ_A-globulines, kallicréine) dont le rôle physiologique reste à préciser.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Ch. Gernez-Rieux, G. Biserte, R. Havez, C. Voisin et R. Cuvelier, *Pathol. Biol.*, 11, 1963, p. 729.

(2) A. L. Sheffner, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 106, 1963, p. 298.

(3) P. Degand, *Agents mucolytiques et structure du mucus bronchique* (*Thèse Doct. Méd.*, Lille, 1964).

(4) J. W. Rosevear et E. L. Smith, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 425.

(5) Z. Dische, in *The Nucleic Acids*, 1, p. 285, E. Chargaff et J. H. Davidson, 1955, Acad. Press, N. Y.

(6) R. I. Keimowitz, *J. Lab. Clin. Med.*, 63, 1964, p. 54.

(7) Ch. Gernez-Rieux, G. Biserte, R. Havez, C. Voisin, P. Roussel et P. Degand, *Acta Tuberc. Pneumol. Belg.*, 55, 1964, p. 138.

(8) G. Biserte, R. Havez et R. Cuvelier, *Exp. Ann. Biochimie médicale*, 24e série, 1963, p. 83.

(9) S. C. Bukantz et A. W. Berns, *J. Allergy*, 29, 1958, p. 29.

(10) T. D. Brogan, *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 125.

(*Unité de Recherches de l'I.N.S.E.R.M.*
sur la Biochimie des Protéines
et *Laboratoire de Chimie biologique*
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille, Nord.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modification de l'aldolase cancéreuse dans le réticulosarcome de la rate de souris.* Note (*) de Mme **Fanny Schapira** et M. **P. Tran Ba Loc** (1), présentée par M. Robert Debré.

L'aldolase de réticulo-sarcome développé aux dépens de la rate chez des souris Swiss présente une modification de spécificité caractérisée par une diminution importante et statistiquement significative, du rapport de l'activité vis-à-vis de ses deux substrats, fructose-1-6-diphosphate et fructose-1-phosphate.

L'un de nous avait montré que l'aldolase de l'hépatome avait des caractères différents de ceux du foie normal [(2), (3)] le rapport des activités vis-à-vis de ses deux substrats, fructose-1-6-diphosphate (F-1-6-P) et fructose-1-phosphate (F-1-P) étant de 5,5 en moyenne, alors qu'il est de 1 dans le foie adulte normal. Nous avions rapproché l'aldolase de foie cancéreux de l'aldolase de foie fœtal, où ce rapport est aussi supérieur à l'unité. Rutter et coll. [(4), (6)] ont fait des constatations analogues sur l'hépatome expérimental du Rat.

Nous nous sommes demandés si des modifications analogues de l'aldolase pouvaient être trouvées dans d'autres organes. Nous nous sommes adressés à la rate, organe où dans de nombreuses espèces animales, le rapport des activité aldolasiques vis-à-vis des deux substrats est compris entre 8 et 15 en moyenne, c'est-à-dire intermédiaire entre le rapport trouvé dans le foie normal adulte, et celui observé dans le muscle squelettique, où il s'élève à 40 (5).

Le cancer expérimental que nous avons étudié est développé chez la Souris Swiss, le 12e jour après transplantation du sarcome ST 4. Ce sarcome ST 4 est un réticulo-sarcome obtenu à l'origine par de fortes doses de chloramphénicol administré à des souris Swiss adultes [(7), (8)]. La splénomégalie, développée en deux ou trois mois montre en coupe histologique un aspect de réticulo-sarcome, qui est maintenu par passages successifs. L'un de nous a montré que ce réticulo-sarcome porte un virus oncogène qui semble être différent de ceux qu'on trouve dans les réticulo-sarcomes obtenus par Charlotte Friend et Stanly (9).

Les dosages d'activité aldolasique sont effectués selon la méthode que nous avons décrite (10) adaptée de la technique de Sibley et Lehninger; les résultats exprimés en unités internationales, sont exposés dans le tableau I.

Le rapport des activités aldolasiques diminue donc en moyenne de moitié (passant de 8,97 à 4,51) au cours du processus cancéreux. Bien que la dispersion soit assez grande (due aux résultats très différents obtenus pour deux souris sur neuf, chez lesquelles la cancérisation était peut-être à un stade différent), la probabilité de signification est $P < 0{,}02$.

TABLEAU I.

Activité aldolasique (en unités internationales).

Rates normales.	F-1-6-P.	F-1-P.	Rapport $\frac{F\text{-}1\text{-}6\text{-}P}{F\text{-}1\text{-}P}$.
1	1,33	0,225	5,9
2	1,21	0,163	7,4
3	1,42	0,16	8,9
4	1,33	0,146	9,1
5	2,32	0,248	9,35
6	2,13	0,22	9,8
7	1,44	0,147	9,8
8	2,10	0,21	10,0
9	2,53	0,24	10,5
	M : 1,76 ± 0,055	M : 0,195 ± 0,015	M : 8,97 ± 0,5
Rates cancéreuses.			
1	0,30	0,18	1,7
2	0,293	0,154	1,9
3	0,253	0,12	2,1
4	0,30	0,145	2,1
5	0,385	0,173	2,2
6	0,44	0,173	2,5
7	0,533	0,20	2,7
8	1,53	0,133	11,5
9	2,60	0,185	13,9
	M : 0,759 ± 0,27	M : 0,162 ± 0,009	M : 4,51 ± 1,54

Nous nous sommes demandé si cette anomalie reproduisait l'état fœtal (à l'image de ce qui semble se passer dans l'hépatome). Les résultats préliminaires sur des rates fœtales de souris (prélevées aux 15e et 16e jours de gestation) paraissent l'indiquer (tableau II).

TABLEAU II.

Activités aldolasiques de rates fœtales (unités internationales).

	F-1-6-P.	F-1-P.	Rapport.
1er lot	1,82	0,52	3,5
2e lot	2,66	0,413	6,4

Ces différentes expériences nous semblent appeler les remarques suivantes :

1. L'opposition entre les modifications observées dans l'hépatome, et dans le réticulo-sarcome de la rate, n'est qu'apparente. En effet, si dans le premier cas c'est l'activité F-1-P aldolasique qui diminue, alors que dans le second, c'est l'activité F-1-6-P aldolasique, il faut souligner que la rate normale, au contraire du foie, présente une activité F-1-6-P aldolasique très prédominante.

2. L'état cancéreux semble bien se rapprocher de l'état fœtal ou de l'état embryonnaire, en ce sens que le rapport des deux activités aldolasiques

y est plus bas que dans la rate normale adulte. Cependant il faut souligner que les deux activités semblent en valeur absolue plus élevées chez le fœtus, que dans la rate adulte aussi bien cancéreuse que normale.

3. Il y a peut-être dans la rate un mélange de l'aldolase type muscle et de l'aldolase type foie; chacune d'entre elles possédant d'ailleurs une activité différente vis-à-vis des deux substrats, F-1-6-P et F-1-P [(4), (5)]. Au cours du processus cancéreux, seule serait diminuée l'aldolase de type muscle.

Des travaux ultérieurs sont nécessaires pour interpréter ces résultats qui paraissent en tous cas démontrer que l'aldolase de réticulo-sarcome diffère, par sa spécificité d'action de l'aldolase de la rate adulte normale.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Lauer-Gregori.

(2) F. Schapira, G. Schapira et J. C. Dreyfus, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3143.

(3) F. Schapira, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Nature*, 200, no 4910, 1963, p. 995.

(4) W. J. Rutter et R. E. Blostein, *Symposium on Regulation of Enzyme activity and synthesis in normal and neoplastic liver*, Indianapolis, Indiana, octobre 1962.

(5) F. Schapira, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 1357.

(6) W. J. Rutter, *6th Intern. Congress Biochem.*, New-York, 1964.

(7) A. German et Tran Ba Loc, *Ann. Pharm. franç.*, 20, 1962, p. 116.

(8) Tran Ba Loc, *Thèse de Médecine*, Paris, 1964.

(9) Tran Ba Loc, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 13 mars 1965 (sous presse).

(10) F. Schapira, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 500.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants Malades, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de l'hypochlorite de sodium sur les constituants pyrimidiques des bactéries.* Note (*) de MM. **Roger Prat, Claude Nofre et André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

Les constituants pyrimidiques des acides nucléiques de bactéries traitées par de l'hypochlorite de sodium sont chlorés, principalement la cytosine, et, à un moindre degré, l'uracile et la thymine; après hydrolyse, des proportions appréciables de chloro-5 cytosine et de chloro-5 uracile ont été retrouvées.

Les acides nucléiques, acide désoxyribonucléique (DNA) ou ribonucléique (RNA), traités par un acide hypohalogéneux, subissent une halogénation sur certains constituants puriques ou pyrimidiques, au niveau des positions 8 de la guanine et 5 de l'uracile ou de la cytosine [(1) à (5)]. Or, les courbes d'inactivation des bactéries par l'hypochlorite suggèrent que l'attaque primaire devrait avoir lieu sur les équivalents nucléaires (6); de ce fait, il ne nous a pas paru dénué d'intérêt de rechercher si les bases pyrimidiques des bactéries n'étaient pas chlorées lors de leur traitement par l'hypochlorite de sodium à une dose inactivante.

Par ailleurs, si les cellules en contact avec un hypochlorite sont effectivement chlorées au niveau de leurs acides nucléiques, il se pourrait que la présence, dans les eaux de boisson ainsi traitées, de dérivés chlorés tel que la chloro-5 désoxycytidine ne soit pas entièrement anodine. Il est en effet établi que les halo-5 désoxycytidines sont incorporées, après désamination en halo-5 désoxyuridines, dans le DNA des cellules des Mammifères [(7) à (11)], ce qui a pour effet d'augmenter remarquablement leur instabilité génétique et leur sensibilité aux radiations [(8), (11) à (14)].

Nous avons utilisé comme substrat biologique une bactérie nécessitant de l'uracile pour sa croissance, *Escherichia coli* 63-86 U^- (Dr B. Davis), ce qui a permis, par l'emploi d'uracile ^{14}C-2 et par le truchement des conversions biochimiques, de marquer les trois principales bases pyrimidiques (uracile, cytosine et thymine) incorporées dans les acides nucléiques bactériens (15).

La croissance des bactéries est effectuée à 37°, avec agitation continue, dans un milieu synthétique obtenu par addition de 6 g de glucose et, en dose limitante, de 3,36 mg (3.10^{-5} M) d'uracile non marqué et de 50 μCi d'uracile ^{14}C-2 (activité spécifique : 24 mCi/mmole), à 1 l d'un milieu minéral (KH_2PO_4 : 13,6 g; $(NH_4)_2SO_4$: 2 g; $MgSO_4, 7H_2O$: 0,2 g; $FeSO_4$, $7H_2O$: 0,5 mg dans 1 l d'eau, et ajusté à pH 7,2 par une solution de KOH). Les bactéries, recueillies par centrifugation, lavées trois fois à l'eau distillée et dénombrées par absorptiométrie, sont mises en suspension dans l'eau distillée (200 millions par millilitre). Une partie aliquote de la suspension est conservée comme témoin; l'autre partie (100 ml) est traitée par 42 μmoles d'hypochlorite de sodium. L'hypochlorite est laissé au contact des bactéries

à la température du laboratoire pendant 72 h sous agitation. Après avoir éliminé l'hypochlorite résiduel par addition d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N (0,5 ml), la suspension bactérienne est lyophilisée.

Les bactéries ainsi traitées sont hydrolysées pendant 1 h à 100° par 150 μl d'acide perchlorique à 70 % [16]. Par addition d'une solution d'hydroxyde de potassium 10 N (jusqu'à pH 13-14), l'acide perchlorique est éliminé par centrifugation sous forme de perchlorate de potassium et le surnageant acidifié par de l'acide acétique pur; 30 mn après, une nouvelle centrifugation permet l'élimination d'un insoluble brunâtre.

Le surnageant est alors soumis à une analyse par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1 dans le système solvant *n*-butanol-eau (86 : 14 en vol.), et les R_f comparés à ceux d'échantillons témoins (tableau I). La cytosine et l'urée d'une part, l'uracile et la chloro-5 cytosine d'autre part, groupés deux à deux dans ce solvant, sont séparés, après élution par l'eau, dans le système isopropanol (170 ml)-acide chlorhydrique 12 N (41 ml)-eau (quantité nécessaire pour compléter à 250 ml); il en est de même pour la thymine et le chloro-5 uracile qui, après élution, ont été séparés par développement dans le solvant butanol-eau (86 : 14), l'atmosphère de la cuve étant saturée de vapeurs ammoniacales (solution aqueuse à 1 % de NH_3). Les pyrimidines marquées au carbone 14 ont été localisées sur les chromatogrammes par autoradiographie (durée de contact de 7 jours sur film radiographique « Regulix » Kodak pour un dépôt de 0,5 μCi), et leurs proportions respectives ont été déterminées par radiochromatographie (appareil Tracerlab).

TABLEAU I.

R_f des produits marqués retrouvés après hydrolyse des bactéries totales.

Produits.	Butanol-eau.	Isopropanol-HCl-eau.	Butanol-eau-NH_3.
Cytosine	0,20	0,44	0,24
Urée	0,25	0,69	0,27
Uracile	0,34	0,66	0,23
Chloro-5 cytosine	0,35	0,42	0,34
Thymine	0,49	0,75	0,45
Chloro-5 uracile	0,52	0,72	0,16

Les résultats obtenus (tableau II) montrent qu'après l'action d'hypochlorite de sodium les constituants pyrimidiques des bactéries sont chlorés en proportions appréciables puisqu'on retrouve, parmi les produits marqués, 38 % de chloro-5 cytosine et 7 % de chloro-5 uracile. On retrouve aussi 32 % d'urée qui provient, comme nous l'avons vérifié sur des produits de synthèse, de la scission, au cours de l'hydrolyse perchlorique, de pyrimidines chlorées dont la double liaison entre les carbones 5 et 6 est saturée; ce sont essentiellement la chloro-5 hydroxy-6 dihydrothymine et le dichloro-5.5 hydroxy-6 dihydrouracile (formé également par désamination spontanée de la dichloro-5.5 hydroxy-6 cytosine).

TABLEAU II.

Pourcentage des produits marqués retrouvés après hydrolyse perchlorique.

Produits.	Bactéries témoins.	Bactéries traitées par NaOCl.
Cytosine	44	0
Chloro-5 cytosine	0	38
Uracile	36	14
Chloro-5 uracile	0	7
Thymine	20	9
Urée	0	32

Enfin, puisque dans nos conditions expérimentales 55 % de thymine, 61 % d'uracile et 100 % de cytosine ont été transformés, on déduit de ces résultats que l'ordre de réactivité des constituants pyrimidiques bactériens avec l'hypochlorite est : cytosine > uracile > thymine.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) A. S. JONES et D. L. WOODHOUSE, *Nature*, 183, 1959, p. 1603.
(2) W. KANNGIESSER, *Z. physiol. Chem.*, 316, 1959, p. 146.
(3) K. W. BRAMMER, *Biochim. biophys. Acta*, 72, 1963, p. 217.
(4) C. T. YU et P. C. ZAMECNIK, *Biochim. biophys. Acta*, 76, 1963, p. 209.
(5) S. Y. WANG et J. M. HASHAGEN, *J. mol. biol.*, 8, 1964, p. 333.
(6) G. BRINGMANN, *Z. Hyg. Infektionskrankh.*, 139, 1954, p. 510.
(7) E. G. HAMPTON et M. L. EIDINOFF, *Cancer Research*, 21, 1961, p. 345.
(8) W. SZYBALSKI, in *The Molecular Basis of Neoplasia*, 1962, p. 147, University of Texas Press, Austin.
(9) J. P. KRISS et L. REVESZ, *Cancer Research*, 22, 1962, p. 254.
(10) J. P. KRISS, L. TUNG et S. BOND, *Cancer Research*, 22, 1962, p. 1257.
(11) R. ERIKSON et W. SZYBALSKI, *Radiation Research*, 20, 1963, p. 252.
(12) D. M. FRISCH, J. GREGORY et D. W. VISSER, *J. bacteriol.*, 79, 1960, p. 666.
(13) R. M. LITMAN et A. B. PARDEE, *Biochim. biophys. Acta*, 42, 1960, p. 117.
(14) N. DELIHAS, M. A. RICH et M. L. EIDINOFF, *Radiation Research*, 17, 1962, p. 479.
(15) A. M. MOORE et J. B. BOYLEN, *Arch. biochem. biophys.*, 54, 1955, p. 312.
(16) A. MARSHAK et H. J. VOGEL, *J. biol. Chem.*, 189, 1951, p. 597.

(Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Chimie et Pharmacologie, 108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.)

IMMUNOLOGIE. — *Induction de la maladie homologue chez des souriceaux nouveau-nés axéniques (sans germe).* Note (*) de M. **Jean-Claude Salomon**, présentée par M. Robert Debré.

Les nouveau-nés axéniques soumis à une réaction du greffon contre l'hôte par injection intraveineuse de cellules allogéniques spléniques font une maladie homologue dont l'évolution est toujours mortelle. L'infection ne joue aucun rôle ni dans la survenue, ni dans l'évolution de cette maladie.

La maladie homologue du nouveau-né ou maladie des avortons (Runt Disease) est un syndrome provoqué par l'injection intraveineuse de cellules spléniques de souris adultes d'une souche à des souriceaux de moins de 24 h de souche différente ([1]). Le nouveau-né tolérant ne peut rejeter le greffon. La survie des cellules du donneur chez l'hôte permet le développement de la *réaction du greffon contre l'hôte* (graft versus host reaction). La mort survient dans tous les cas où la souche donneuse et la souche receveuse sont porteuses de gènes d'histocompatibilité puissants et différents; si le nombre de cellules greffées est suffisant. Trois hypothèses sont évoquées pour expliquer la mort des animaux :

a. l'atrophie du système lymphoïde;

b. l'attaque par les cellules immunologiquement compétentes greffées, des tissus de l'hôte;

c. l'infection favorisée au cours de la réaction du greffon contre l'hôte par un déficit immunitaire de ces jeunes souriceaux.

C'est cette dernière hypothèse que nous allons étudier en comparant le comportement d'animaux classiques ou conventionnels et d'animaux axéniques ou sans germe.

Matériel et techniques. — *Les animaux.* — Des souris C 57/Bl adultes mâles ou femelles, étaient utilisées comme donneurs de cellules spléniques. Des nouveau-nés C3H/jax de moins de 24 h recevaient le greffon de cellules spléniques.

D'une part 34 nouveau-nés classiques furent greffés et reçurent des cellules provenant de donneurs classiques, d'autre part 40 nouveau-nés axéniques furent greffés et reçurent des cellules provenant de donneurs eux-mêmes axéniques. Dans les deux catégories, des souriceaux non traités provenant des mêmes portées servirent de témoins.

Les animaux axéniques furent maintenus dans un isolateur en matière plastique transparente souple. Les souris adultes recevaient toutes une alimentation stérilisée à la vapeur sous pression (121°C pendant 20 mn) ([2]).

Le greffon était préparé à partir de la rate d'un donneur sacrifié extemporanément. Les cellules étaient obtenues par expression de la rate au vaccinostyle, la pulpe recueillie dans une solution de Tyrode héparinée,

était dilacérée à la seringue. Après numération cellulaire la suspension de cellules fraîches était ajustée à 10^8 cellules/ml.

Les souriceaux recevaient par voie intraveineuse 0,05 ml de cette suspension, soit 5.10^6 cellules.

La surveillance des animaux traités était quotidienne.

Les épreuves de stérilité bactérienne de l'isolateur étaient hebdomadaires et furent poursuivies un mois après la fin de l'expérimentation proprement dite.

Résultats. — Tous les animaux traités, axéniques et classiques, moururent. Les uns moins d'un jour après le traitement, avant la survenue de la maladie homologue. Les autres de maladie homologue typique. Le taux de mortalité fut aussi élevé parmi les souriceaux axéniques pour lesquels le risque infectieux est nul, que pour les animaux classiques.

Le tableau ci-dessous regroupe ces résultats aussi bien pour les animaux classiques que pour les animaux axéniques :

	Animaux classiques.	Animaux axéniques.
Survivants : Total des animaux traités...	0/34	0/40
Morts par maladie homologue..........	29	30
Morts pendant le premier jour consécutif au traitement......................	5	10

Le tableau clinique, l'évolution en 2 à 4 jours, les constatations d'autopsie sont analogues à ce qui fut décrit par d'autres (¹). Rappelons l'arrêt de croissance, la diarrhée parfois sanglante, le poil hérissé, l'œdème facial, la démarche d'allure ataxique et la cachexie progressive.

A l'autopsie trois faits majeurs furent régulièrement observés :

1° des lésions hépatiques;

2° une atrophie du système lymphoïde avec un thymus et une rate très petits par comparaison avec les témoins;

3° l'hémorragie intestinale un peu moins constante que les deux signes précédents.

Discussion. — De cette étude il ressort que l'infection ne peut être rendue responsable de la mort des souriceaux au cours de la réaction du greffon contre l'hôte.

Dans la mesure où les conditions de complète asepsie sont observées dans le maintien de l'environnement des animaux axéniques, on ne peut jamais mettre en évidence par les procédés classiques de la virologie, d'infection virale latente [(³), (⁴)].

A cette règle il faut signaler deux exceptions :

1° la transmission verticale du virus de la leucémie des souris AKR et du virus de radioleucémies des souris C 57 Bl (⁵) auxquels n'échappent pas les souris sans germe;

2° la présence par examen au microscope électronique de particules virales dans les prélèvements de thymus des souris Swiss et C 3 H (5).

Cette étude confirme un travail récent (6) et permet de différencier sans ambiguïté la maladie homologue de la maladie consécutive à la thymectomie néo-natale. Cette dernière affection (Wasting disease) ne peut être reproduite chez la souris axénique [(6), (7)].

CONCLUSION. — La maladie homologue du nouveau-né est due à un mécanisme étiopathogénique encore mal connu mais on ne peut plus invoquer à son propos le rôle de l'infection comme facteur déterminant de l'évolution mortelle.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) R. E. BILLINGHAM et L. BRENT, *Transplant. Bull.*, 4, 1957, p. 67.
(2) Aliment Labéma Spécial, Établissements Duquesne-Purina.
(3) W. P. ROWE, J. W. HARTLEY et R. J. HUEBNER, in *The Problems of Laboratory Animal Disease*, Academic Press, Londres et New York, 1962, p. 131.
(4) M. POLLARD, *Science*, 145, 1964, p. 247.
(5) E. DE HARVEN, *J. Exp. Med.*, 120, 1964, p. 857.
(6) K. R. MC INTIRE, B. SELL et J. F. A. P. MILLER, *Nature*, 204, 1964, p. 151.
(7) R. WILSON, K. SJODIN et M. BEALMEAR, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 117, 1964, p. 237.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, C. N. R. S.* B. P. n° 8, *Villejuif, Seine.*)

IMMUNOLOGIE. — *Conservation après lyophilisation d'un vaccin anti-pesteux préparé par action des radicaux libres.* Note (*) de MM. **André Dodin** et **Édouard Robert Brygoo**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs présentent les résultats d'essais de vaccination de souris contre le bacille pesteux avec un vaccin préparé par action des radicaux libres et conservé pendant 6 et 12 mois après lyophilisation. Une formule associant une solution de saccharose à 15 % en eau distillée et du PBS donne des résultats particulièrement favorables.

Le peu d'efficacité des vaccins tués classiques, destinés à la protection contre la peste, est actuellement unanimement admis.

Seuls les vaccins vivants (EV de G. Girard et J. Robic, Tjiwidej de L. Otten) ont fait la preuve d'une réelle efficacité.

L'un de nous a récemment montré (A. D.) qu'il était possible de préparer un vaccin de haut pouvoir antigénique avec du bacille pesteux traité par action d'un système chimique générateur de radicaux libres hydroxyles. Il était intéressant d'étudier la conservation de ce vaccin par lyophilisation ([1]).

La mise au point d'un vaccin actif de bonne conservation est d'autant plus importante que, jusqu'à présent, la lyophilisation des vaccins vivants n'a, semble-t-il, donné que des résultats relativement décevants; ce qui interdit la constitution de stocks, objectif normal d'une Santé publique désireuse de se prémunir contre les aléas d'un génie épidémique capricieux.

Les essais dont nous présentons les résultats avaient pour but, d'une part de mettre en évidence une éventuelle conservation du pouvoir vaccinant et, d'autre part, de choisir entre plusieurs substrats de lyophilisation.

Matériel et méthodes. — Pour nos essais de lyophilisation nous avons utilisé le même lot de vaccin que celui qui nous avait permis de démontrer la valeur de la technique de préparation d'un vaccin par action des radicaux libres.

Il s'agit d'une souche de bacille pesteux virulent (4/62) cultivée à 26°C pendant 3 jours en ballons de 250 ml d'eau peptonée PTV.

Lyophilisation. — Quatre solutions furent utilisées pour la mise en suspension des germes avant lyophilisation.

Solution 1 : 6,25 ml de Subtosan à 25 % et 6,25 ml de PBS ([2]).

Solution 2 : 6,25 ml de glutamate de Sodium à 10 % et 6,25 ml de PBS.

Solution 3 : 6,25 ml de saccharose à 15 % dans l'eau distillée et 6,25 ml de PBS.

Solution 4 : 6,25 ml de saccharose à 15 % dans l'eau distillée et 6,25 % de Subtosan à 25 %.

Nous avons réparti les suspensions de germes (200 000 000 ml) à raison de 2,5 ml par flacon de 20 ml puis nous les avons congelées à — 78°C.

Nous avons utilisé la cuve de l'appareil à lyophiliser Usifroid MS 32-4 avec condenseur refroidi à l'azote liquide. Le cassage du vide était effectué avec de l'azote rectifié; les flacons étaient bouchés au caoutchouc puis conservés à + 4°C pendant 6 mois et 1 an.

Épreuve. — Nous avons, afin d'obtenir des résultats comparables, effectué la vaccination et l'épreuve dans les mêmes conditions que lors de notre première expérience.

Chaque souris recevait tous les quatre jours 0,10 ml de la suspension de germes, au total trois injections par voie intra-péritonéale. Les animaux ont été éprouvés 12 jours après la dernière injection.

TABLEAU.

Survie, après épreuve, des souris vaccinées.

Catégories.		Dilutions de bacille pesteux utilisées (souche 4/62). 10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.
Témoins	Série A	0/25	0/20	0/15
	Série B	0/22	0/17	0/12
V 1 (*)	6 mois	1/9	4/8	-
	12 mois	-	0/8	2/5
V 2	6 mois	1/7	2/6	-
	12 mois	-	0/8	2/5
V 3	6 mois	4/6	7/8	-
	12 mois	-	4/5	9/9
V 4	6 mois	0/8	2/5	-
	12 mois	-	2/7	5/7
Avant lyophilisation		5/9	11/11	15/15

(*) V 1, 2, 3, 4 : Vaccin préparé avec la solution 1, 2, 3, 4 et utilisé après 6 mois et 12 mois de conservation.

Résultats. — Nous avons procédé à deux essais, après 6 et 12 mois de conservation à + 4°C.

Dans la première épreuve (A), après 6 mois, les souris vaccinées furent inoculées avec les dilutions 10^{-4} et 10^{-3} de la souche virulente. Elles recevaient ainsi 5 000 et 50 000 germes, ce qui représentait plus de 1 000 et 10 000 DL_{100}. Les souris témoins inoculées avec la dilution 10^{-7} mouraient en effet toutes entre 3 et 6 jours.

Dans la seconde expérience (B), après un an jour pour jour, les souris reçurent les dilutions d'épreuve 10^{-5} et 10^{-4} ce qui, pour cette expérience, représentait respectivement plus de 10 et plus de 100 DL_{100}. Toutes les souris témoins inoculées avec la dilution 10^{-6} mouraient en effet en moins de 6 jours et 2 souris sur 5 inoculées avec la dilution 10^{-7} étaient mortes en 6 jours.

Le tableau résume l'ensemble des résultats et permet de comparer :

— entre elles les différentes formules de liquide de suspension;

— la valeur du vaccin avant et après lyophilisation.

La comparaison entre les différentes formules de liquide de suspension montre une très nette supériorité de la formule 3 : quantités égales de saccharose à 15 % en eau distillée et de PBS.

Le petit nombre d'animaux utilisés ainsi que la sévérité différente des inoculations d'épreuve rend plus difficile la comparaison de la valeur du vaccin avant et après lyophilisation. Il n'a pas été en effet possible, après lyophilisation, d'effectuer le titrage exact de la DL_{50} et du pouvoir protecteur pour cette DL.

On retiendra cependant qu'alors que le vaccin frais protégeait 100 % des animaux contre 10 à 100 DL_{100}, nous retrouvons un nombre au moins égal à 12 mois. Ce résultat très encourageant mérite des recherches complémentaires.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) A. Dodin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2707.

(2) *Solution de* PBS (ClNa : 8 g; KCl : 0,2 g; HNa_2 PO_4 : 1,15 g; H_2KPO_4 : 0,2 g; E. D. : 1000 ml).

(*Institut Pasteur de Madagascar.*)

PARASITOLOGIE MÉDICALE. — Arvicanthis *sp. réservoir de virus naturel possible de* Leishmania tropica *au Sénégal.* Note (*) de MM. **Michel Larivière, Patrick Camerlynck, Philippe Ranque** et Mlle **Marie-Thérèse Villod**, présentée par M. Léon Binet.

L'existence à l'état endémique de Leishmaniose cutanée chez l'Homme n'a été prouvée que récemment au Sénégal.

Après avoir décrit trois cas humains chez des frontaliers de la République Islamique de Mauritanie [(1), (2)], nous avons montré l'implantation de cette parasitose dans les Cercles de Thiès (3) et de M'Bour (4).

Les modalités épidémiologiques de la Leishmaniose cutanée au Sénégal nous ont alors conduits à rechercher l'existence d'un éventuel réservoir de virus animal.

Plan de travail. — Nous avons examiné à ce jour 75 *animaux sauvages tués*, ou capturés vivants, dans deux foyers principaux d'endémie leishmanienne : les villages de Fandène et de Pirouadary (Cercle de Thiès).

Ce sont :

— 47 gerbilles du genre *Tatera;*
— 8 rats palmistes *Xerus erythropus);*
— 6 *Rattus alexandrinus;*
— 5 *Arvicanthis* sp.*;*
— 1 Musaraigne (*Crocidura* sp).*;*
— 3 hérissons (*Atelerix albiventris);*
— 2 lièvres;
— 1 jeune chacal (*Canis aureus);*
— 1 Zorille (*Zorilla striata);*
— 1 chauve-souris.

Pour la plupart de ces animaux nous n'avons effectué que des frottis par apposition de rate.

Néanmoins pour un *Xorus*, un *Arvicanthis*, 32 *Tatera* et un *Atelerix* nous avons, outre le frottis de rate, ensemencé celle-ci sur milieu NNN et inoculé un broyat au hamster.

Résultat. — Tous les animaux ont été négatifs, à l'exception d'un *Arvicanthis.* Celui-ci capturé vivant à Piroundary au début de mars 1965, meurt au laboratoire de Parasitologie dans la nuit du 17 au 18 mars. L'autopsie ne peut être pratiquée que dans l'après-midi.

Ce rongeur, de taille normale, non amaigri, présente une rate friable et noire. Le foie paraît normal.

La rate est prélevée aseptiquement et ensemencée sur deux tubes de gélose NNN.

On pratique également deux frottis par apposition d'un fragment de rate.

La culture est examinée 9 jours après l'ensemencement. Dans chacun des tubes on trouve quelques formes *Leptomonas* mobiles et quelques formes arrondies dont le flagelle oscille lentement. Il n'existe aucune disposition en rosaces.

On regarde alors le frottis par apposition de rate du 18 mars et nous trouvons plusieurs formes *Leishmania* typiques, ovalaires (2,91 *u*/3, 63 *u* à 4,36 *u*) ou arrondies, indifférenciables de celles trouvées habituellement dans les frottis dermiques de nos malades.

Discussion et conclusion. — Cinq *Arvicanthis* sp. provenant d'une région d'endémie de Leishmaniose cutanée humaine et 70 autres animaux sauvages ont été examinés. Un seul *Arvicanthis* a présenté sur des frottis de rate des formes *Leishmania* caractéristiques et la culture de rate sur milieu NNN a montré le 9e jour des formes *Leptomonas*.

Ceci est la première mention de l'existence de forme *Leishmania* chez des rongeurs au Sénégal. La présence dans une même région d'un rongeur porteur de Leishmanies et de cas humains de Leishmaniose cutanée soulève la question de l'identité des deux parasites.

Une étude est en cours pour trouver de nouveau cas de Leishmaniose chez *Arvicanthis* et évaluer leur éventuelle pathogénicité pour l'Homme.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) LARIVIÈRE et coll., *Bull. Soc. Méd. Afrique Noire lgue frse*, 6, 1961, p. 431.
(2) LARIVIÈRE et coll., *Bull. Soc. Méd. Afrique Noire lgue frse*, 9, 1964, p. 1.
(3) LARIVIÈRE et coll., *Bull. Soc. Méd. Afrique Noire lgue frse*, 9, 1964, p. 285.
(4) LARIVIÈRE et coll., *Bull. Soc. Méd. Afrique Noire lgue frse*, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Parasitologie*
de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, Dakar, Sénégal.)

CANCÉROLOGIE. — *Effet de quelques azoïques sur l'incorporation de* L-*leucine par un système microsomal de foie.* Note (*) de Mmes **Pascaline Daudel**, **Anne Jacquier** et **Aline Touplain**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Hawtrey et coll. [1] viennent d'observer l'effet stimulant du 4-diméthylamino-3'-méthylazobenzène sur l'incorporation de la leucine dans les protéines d'un système microsomal extrait du foie de rats traités par cette substance oncogène.

Nous avons étudié en suivant sensiblement la méthode des auteurs précités, le comportement d'autres azoïques classiques : le jaune de beurre (4-diméthylamino-azobenzène) ainsi que le para-aminoazobenzène.

Mode opératoire. — Des rats mâles Wistar [2] d'environ 130 g reçoivent une injection intrapéritonéale d'une dose variable de l'azoïque dissoute dans 1,7 ml d'huile d'olive neutralisée et stérilisée.

Les rats destinés à servir de témoins reçoivent une injection d'une égale quantité d'huile pure; 40 h plus tard [3] on sacrifie par décapitation les animaux mis préalablement à jeun.

Le foie est rapidement prélevé et refroidi dans la glace; il est lavé plusieurs fois avec un milieu contenant du saccharose [4], coupé en petits morceaux et finalement homogénéisé dans le même milieu à l'aide d'une tige de dispersion type « turrax » animée d'une vitesse de rotation de 3 500 t/mn [5]. L'homogénat est centrifugé à une accélération de 25 000 g. A partir du surnageant obtenu, on prépare selon les procédés bien classiques un système microsomal renfermant les microsomes et les enzymes précipitables par l'acide acétique à pH 5,2.

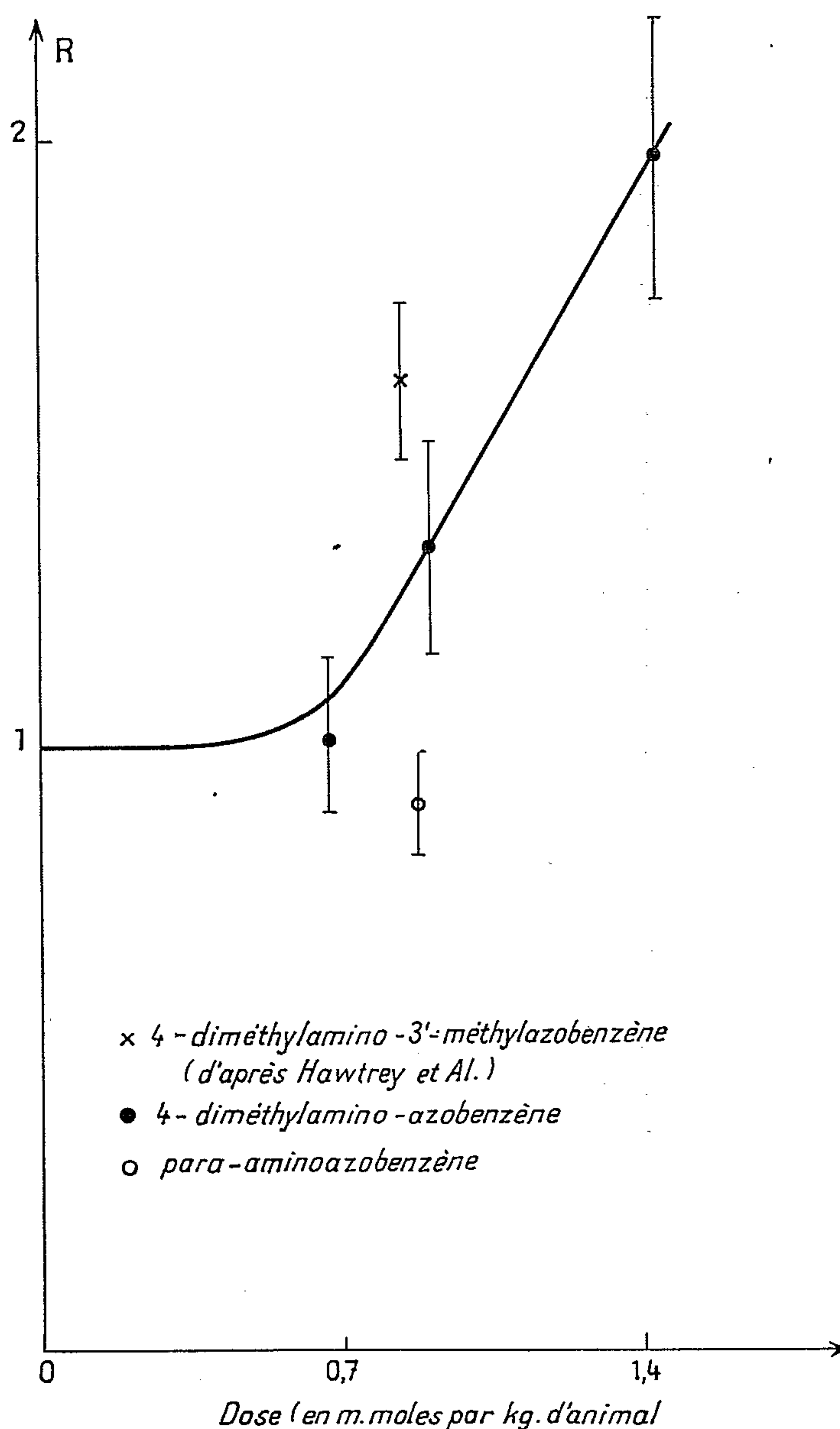
Le milieu réactionnel employé pour l'étude de l'incorporation de la L-leucine contient dans un volume final de 2 ml, les substances indiquées dans le tableau I, ainsi qu'une quantité correspondant à 2 mg de protéines de microsomes et 2 mg d'enzymes précipitables à pH 5,2 [9].

TABLEAU I.

Produit.	Masse finale.	
Tampon tris (pH 7,6)	72	μmole
Chlorure de potassium	46	»
» magnésium	20	»
Saccharose	0,5	»
ATP [6]	1,5	»
GTP [6]	0,33	»
PEP [6]	9	»
Phosphoénol pyruvate kinase [7]	40	μg
$L^{14}C$-leucine [8]	10	μg correspondant à 1 μCi

Les échantillons ainsi constitués sont maintenus à 37° pendant des temps variables (10, 20, 30 mn). L'incubation terminée, la réaction est

arrêtée par addition de 0,2 ml de solution saturée de $L^{12}C$-Leucine. Les protéines précipitées par l'acide trichloracétique sont lavées selon la méthode de Mans et Novelli ([10]) et leur radioactivité déterminée à l'aide d'un compteur à courant gazeux.



Résultats. — Sur la figure on a porté, en fonction de la dose d'azoïque, les valeurs du rapport R de l'activité spécifique des protéines provenant des animaux traités à celle des protéines des animaux témoins. Chaque point est le résultat de 12 à 16 mesures. On a fait figurer l'incertitude mesurée par la racine carrée de la moyenne du carré des écarts.

On constate que le traitement par le jaune de beurre des rats « Wistar » entraîne une nette augmentation de l'activité spécifique des protéines du système microsomal extrait du foie des animaux 40 h après le traitement. Cet effet croît très rapidement en fonction de la dose injectée.

Par ailleurs, on observe que cet effet stimulant est commun aux deux substances azoïques cancérogènes, alors que le *p*-aminoazobenzène qui n'est presque pas oncogène est inactif de ce point de vue ([11]).

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) A. O. Hawtrey, V. Schirren et J. Dijkstra, *Biochem. J.*, 88, 1963, p. 106.

([2]) Les animaux proviennent du « Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire » du C. N. R. S. de Gif-sur-Yvette.

([3]) Ce temps, comme on le sait, correspond environ au maximum de fixation de l'azoïque sur les protéines.

([4]) Il s'agit d'une solution aqueuse de pH égale à 7,6 renfermant par litre 0,25 mole de saccharose, 5 mmoles de chlorure de magnésium, 25 mmoles de chlorure de potassium et 50 mmoles de Tris HCl.

([5]) Mme Ravicovitch nous a donné quelques conseils pour cette préparation.

([6]) ATP pour adénosine 5'-triphosphate en provenance de Boehringer; GTP pour guanosine 5'-triphosphate en provenance de Calbiochem; PEP pour acide 2-phosphoénol pyruvique de Calbiochem.

([7]) Pyruvate kinase en provenance de Boehringer.

([8]) L^{14}C-leucine uniformément marqué, préparé par le Service de Biologie, du Commissariat à l'Énergie atomique à Saclay.

([9]) Le dosage des protéines a été fait par la méthode de Biuret modifiée par Zalta (*Thèse Doctorat ès Sciences*, série A, nº 3724, nº d'ordre 4574, Paris, 1961). La Société Sinnova nous a donné le réactif nécessaire « Mergital 812 ».

([10]) R. J. Mans et G. D. Novelli, *B. B. A.*, 50, 1951, p. 287.

([11]) Le cas du para-aminoazobenzène n'a pu être étudié aussi largement que celui du jaune de beurre, en raison de sa grande toxicité.

(*Institut du Radium,*
pavillon Curie, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ÉPIDÉMIOLOGIE RURALE. — *Les* Ixodes ricinus *et* hexagonus *de France contiennent des agents rickettsiens ou proches.* Note (*) de MM. **Paul Giroud**, **Marcel Capponi**, Mme **Nicole Dumas** et M. **Jean Rageau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de 84 lots d'*Ixodes ricinus* et *hexagonus* met en évidence dans diverses régions de France des éléments rickettsiens ou punctiformes sans qu'on ait jamais pu jusqu'à présent les adapter à l'animal ou à l'œuf d'une façon définitive. Cependant les animaux inoculés répondent sur des groupes rickettsiens, *R. conori*, *R. burneti* et quelquefois sur le groupe psittacose.

Depuis très longtemps en Écosse, et depuis 1945 en Russie orientale, les *Ixodes ricinus* sont connus pour provoquer l'encéphalomyélite infectieuse du Mouton et des paralysies par simple piqûre. La fièvre par piqûre de tiques du mouton a la même distribution que l'encéphalomyélite infectieuse en Écosse et dans le Nord de l'Angleterre. L'agent causal ressemble à *Cytoecetes microti* (Tyzzer), 1938; il a été décrit par Foggie en 1951 comme *R. phagocytophylia* ([1]). Un organisme analogue a été vu sur les bovins de ces mêmes régions.

Cet agent peut lui aussi provoquer l'avortement des ovins (Littlejohn, 1950) ([2]). D'autre part, Stamp, la même année a mis en évidence comme cause de l'avortement des ovins, un agent du groupe psittacose.

Nos collègues Donatien et Lestoquard ([3]) avaient vu en 1937 en Afrique du Nord des rickettsioses animales transmises par d'autres tiques dont les agents ont été classés dans le genre *Erlichia* et qui parasitent aussi les globules blancs. *Ixodes ricinus* qui transmet les piroplasmes et les anaplasmes a été considéré dans certains pays comme le vecteur de la fièvre hémorragique, de l'encéphalite à tiques, d'une fièvre paroxysmale rickettsienne et de la tularémie. Les médecins leur attribuent certains *Erythema chronicum migrans*. Nous avons vu que pour 36 cas ([4]) de cette affection, près de la moitié répondent sur un des trois antigènes *R. prowazeki*, *R. mooseri* ou *R. conori*.

Nous avons rapporté antérieurement l'isolement d'une souche néorickettsienne d'*Ixodes ricinus* prélevée sur un bovin faisant une hyperthermie et présentant une broncho-pneumonie ([5]). Ces éléments avaient en culture vitelline le même aspect que ceux de la pneumonie du Chat (Baker). Ce bovin était sérologiquement positif sur *R. conori* et sur une souche de psittacose de perroquet.

Voici maintenant les résultats concernant 71 lots d'*Ixodes ricinus* provenant de 15 départements (Allier, Cher, Creuse, Eure-et-Loir, Manche, Mayenne, Indre-et-Loire, Moselle, Oise, Seine et Yonne), dus surtout à nos collègues Masson, Prat et Fiocre. Ce sont les mois de mars à juin qui nous ont fourni le plus de résultats positifs comme on pouvait le

penser. Il s'agissait le plus souvent d'*Ixodes* bien gorgés, examinés après quelques jours à 31° en atmosphère humide; 44 lots ont été prélevés sur bovins, 10 sur chiens, d'autres sur cerf, chevreuil, lièvre, renard, lapin, hérisson, chat et même sur l'homme. Ils venaient surtout de régions de forêts. L'examen des frottis met en évidence pour 33 lots, soit des éléments rickettsiens typiques confirmés trois fois par le Coons en immunofluorescence indirecte, comme pouvant être du groupe *R. conori*, soit le plus souvent des éléments en points ou mal définis.

Ces produits donnent lieu à des passages d'éléments aussi mal définis, évoluant très rarement vers un aspect rickettsien typique, et qui finissent toujours par ne pas être adaptables, du moins jusqu'à présent.

Cependant dans quelques cas, il y eut culture transitoire sur œuf. Le plus souvent, on a provoqué une réaction sérologique positive chez les animaux de passage, lapin, cobaye, mérion. *Rickettsia mooseri* fut touché 6 fois, *R. conori* 14 fois, *R. prowazeki*, 4 fois. Ces différentes souches peuvent être touchées en même temps, ce qui n'est pas extraordinaire puisque nous considérons qu'elles possèdent une communauté antigénique. D'autre part, *R. burneti* fut touché 15 fois, une souche de psittacose vraie 6 fois, une souche néorickettsienne du groupe psittacose isolée d'un estomac d'avorton de brebis, 3 fois.

Enfin, 11 fois plusieurs antigènes de ces derniers groupes sont touchés en même temps et ce n'est pas pour nous étonner puisqu'ici même, nous avons dit que *Rickettsia conori* ([6]) nous avait amenés à étudier dès 1950 le groupe psittacose sur les animaux domestiques.

Treize lots d'*Ixodes hexagonus* qui ont un biotope bien caractérisé et un seul hôte ont été examinés. Ils venaient de l'Allier, du Calvados, de la Côte-d'Or, de la Charente, de l'Eure-et-Loir, du Maine-et-Loire, de la Moselle, de la Saône-et-Loire et de Seine-et-Oise. Ils ont été prélevés 4 fois sur hérisson, 3 fois sur le chien, 3 fois sur le putois, 1 fois sur vache, brebis ou fouine.

Les frottis mettent en évidence directement sur tiques, 4 fois les éléments rickettsiens ou punctiformes, une fois des éléments sont confirmés par le Coons, comme de type *R. conori*. Trois fois des animaux de passage répondent sur *R. conori*, 2 fois sur *R. burneti*, et 2 fois sur la souche néorickettsienne Q. 18.

Un lot d'*Ixodes ricinus* dû au Docteur Foggie et venant d'une région d'Écosse où sévit la fièvre par piqûre de tiques du Mouton nous donne les mêmes résultats. Les frottis directs mettent en évidence des grosses masses granuleuses, quelques éléments bacilliformes fins, mais pas de rickettsies typiques. Les cobayes inoculés par voie péritonéale sans autre préparation ne font ni température, ni réaction sérologique. Les mérions par la même voie n'ont pas réagi. Le passage pulmonaire sur souris met en évidence dans les polynucléaires, soit des éléments bacilliformes courts,

soit de petits amas de grains pouvant ressembler à la psittacose, mais le plus souvent, ce sont de grosses masses rouges dans les polynucléaires et les mononucléaires. A partir du 4e passage, ces éléments sont en régression. Ils sont analogues à *R. phagocytophilia* de Foggie et inoculés dans la peau du Lapin provoquent une variation sérologique sur *R. conori* et sur la souche de psittacose.

Comme on l'a vu, le comportement des *Ixodes* de France n'est pas très différent de ceux d'Écosse où depuis longtemps les fièvres par piqûres de tiques sont admises.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) A. FOGGIE, *J. Path. Bact.*, 63, 1951, p. 1.
(2) A. LITTLEJOHN, *Veterin. Record.*, 62, 1950, p. 577.
(3) A. DONATIEN et F. LESTOQUARD, *Arch. Inst. Pasteur Alger*, 15, 1937, p. 142.
(4) P. GIROUD, M. CAPPONI et N. DUMAS, *Bull. Soc. Path. Exotique*, 55, 1962, p. 958.
(5) P. GIROUD, J. COLAS-BELCOUR, R. PFISTER, Mme N. DUMAS et B. FIOCRE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2696.
(6) P. GIROUD, P. LE GAC, F. ROGER et Mme N. DUMAS, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1576.

(Service des rickettsioses, Institut Pasteur, Paris.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 MAI 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

M. le **Président** informe l'Académie que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le lundi 13 décembre 1965.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes, par la mort de M. *Fernand Baldet.*

(Renvoi à la division des Sciences mathématiques et physiques.)

Il est précisé que le **Colloque international**, annoncé à l'Académie en la séance du 12 avril, est organisé conformément à un vœu de l'Assemblée des professeurs du Collège de France, par la *Fondation Singer-Polignac*, qui en prend la charge et où se tiendront la plupart des réunions. Celles-ci, dont l'objet premier est de célébrer le centenaire de la publication de l'*Introduction à l'étude de la médecine expérimentale*, seront consacrées plus particulièrement au *Milieu intérieur.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Roger Heim** : les Cahiers du Pacifique, nº 7, qui contient un article de lui, intitulé : *Les champignons associés à la folie des Kuma. Étude descriptive et iconographie* et *Analyses d'ouvrages, l'Inde et le Pacifique d'après* P. Legris, par M. **Henri Gaussen**;

— par M. **Henri Gaussen** : *Les Gymnospermes actuelles et fossiles.* Fascicule VII : *Genres* Pinus (*suite*), Cedrus *et* Abies;

— Id. quatre cartes de la végétation de la France : *Carcassonne, Foix, Perpignan et Toulouse*;

— par M. **Jean Dieudonné** une collection de *tirages à part de ses travaux de mathématiques.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Préfecture de Police. Laboratoire Municipal. « *Opération Gardiens de la Paix* 1963 ». *Étude de l'imprégnation oxycarbonée des Gardiens de la Paix assurant la circulation des véhicules dans Paris.*

2° *La Classification des minéraux argileux (Phyllosilicates). Étude historique et considérations critiques,* par Georges Pedro.

3° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A.-R 2745. *Contributions à l'étude du mode déflecteur dans un guide circulaire à iris,* par Harald Hahn (Thèse, Paris).

4° Université de Dakar. Annales de la Faculté des sciences. *Les formations paléozoïques du Zemmour noir (Mauritanie septentrionale). Étude stratigraphique, pétrographique et paléontologique* et *annexes,* par Jean Sougy (Thèse Nancy).

5° *Antibiotics annual* 1957-1958; 1958-1959; 1959-1960 (Proceedings of the fifth, sixth and seventh annual symposium on antibiotics).

6° Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la culture (UNESCO). *Les activités de l'Unesco en Amérique Latine dans le domaine de la science et de la technique.*

7° Union Géodésique et Géophysique internationale. Association internationale de Géodésie : *Publications.*

8° *La cause de la gravitation universelle d'après la physique nucléaire,* par Santiago Antunez de Mayolo (extrait des Actas de la Academia nacional de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Lima).

9° *Studies on the crystalline lens in the normal and alloxan diabetic Rat,* par Hans Hammar (Thèse, Uppsala).

10° *The macromolecular properties of sodium cellulose xanthate in dilute solution,* par Hans Elmgren (Thèse, Uppsala).

11° *Electron spin resonance studies of transition metal ions,* par Tore Vanngärd (Thèse, Uppsala).

12° *Study on the relaxation of dislocations in F. C. C. metals,* par Mervana Mongy (Thèse, Uppsala).

13° *The demonstration of N. Gonorrhoeæ with the aid of fluorescent antibodies. Experimental studies and practical applications,* par Dan Danielsson (Thèse, Uppsala).

14° *Tanning-in the United States to 1850. A brief history,* par Peter C. Welsh.

15° *Constructions en béton, en pierre et en armature,* par N. I. Chinkievitch (en langue russe).

16° *Regards sur la cibernétique*, par B. Vilner, L. Peches et E. Dorochevitch (en langue russe).

17° *Division géographique naturelle des districts économiques de Lvov et Podol'*, par K. I. Gerentchonk, M. M. Koinov et P. N. Tsis (en ukrainien).

18° *Précis de chimie minérale*, par F. Q. Derkatch (en ukrainien).

19° Université de Kazan. *Recueil d'articles à la mémoire de N. G. Tchebotarev* 1894-1947.

20° *Utilisation de la tourbe pour la production de l'énergie électrique*, par S. Goldstein et G. Piekielis (en langue russe).

21° *Moulage semi-continu des tuyaux en fonte*, par G. S. Archipov, O. A. Baranov, A. N. Podobedov et I. N. Tichomirov (en langue russe).

DÉSIGNATIONS.

M. **Georges Champetier** est désigné pour faire une lecture dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1965.

A 15 h 45, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national des Sciences physiologiques la délégation française à l'Assemblée que l'Union internationale des sciences biologiques doit tenir à Tokyo du 3 au 10 septembre 1965, est constituée comme suit :

Ayant droit de vote : MM. **Alfred Fessard**, **Maurice Fontaine**, **Charles Kayser**; Suppléant : M. **Pierre Dejours**; Autres délégués: M. **Jean Roche**, Mlle **Marcelle Beauvallet**, MM. **Raymond Boulouard**, **Pierre Bouverot**, Mme **Angélique Chalazonitis**, MM. **Joseph Chatonnet**, **Louis Chevillard**, **Guy Clément**, **Paul Delost**, **Alfred Jost**, **Roland Lefrançois**, Mme **Alice Lehmann**, MM. **Louis Leitner**, **Robert Lemaire**, **Henri Lemarchands**, **Auguste Loubatières**, **Jean Malméjac**; Mlle **Christiane Marnay**, MM. **André Mazer**, **François Morel**, **Jacques Paillard**, **Maurice Panigel**, **Jean-Louis Parrot**, **Pierre Passouant**, **Gabriel Pérès**, **Georges Paulet**, **Boris Rybak**, **Fred Stutinsky**, **Thomas Szabo**, **Maurice Tanche**, **Ladislav Tauc**, **Louis Thiéblot**, **Maurice Vuillaume**.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés de transfert.*

Note (*) de Mme **Geneviève Pourcin**, présentée par M. René Garnier.

1. Soit A un domaine factoriel de corps de fractions K, B une A-algèbre commutative unitaire intègre et sans torsion.

Soit $F = \{p \in A; p$ irréductible et $p.B \neq B\}$ et $S = \{a.1_B; a \in A$ et $a \neq 0\}$.

On considérera les propriétés suivantes :

(P_1) $(\forall p)\left(p \in F \Rightarrow \bigcap_{n \in N^*} p^n.B = (0)\right)$;

(P_2) Pour tout élément x non nul de B, l'ensemble $\{p.B; p \in F$ et $x \in p.B\}$ est fini;

(P_3) Pour tout idéal premier propre $\mathfrak{q}$ de B, ne rencontrant pas S, et pour tout élément p de F, $\mathfrak{q} + p.B = B$;

(P_4) Les idéaux maximaux de B contenant un idéal premier propre qui ne rencontre pas S, sont en nombre fini.

On introduit les A-algèbres suivantes : $B \otimes_A K$ et pour tout élément p de F, $B \otimes_A (A/p.A)$, et l'on se propose d'étudier certaines propriétés de ces algèbres qui se transfèrent à B.

Sauf mention expresse du contraire, nous nous placerons toujours dans les hypothèses suivantes :

$F \neq \emptyset$;

$B \otimes_A K$ est intègre.

Pour tout élément p de F, $B \otimes_A (A/p.A)$ est intègre.

Cas particulier : A = Z, B est un anneau commutatif unitaire intègre de caractéristique 0.

2. Propriétés.

1° La propriété (P_1) entraîne que pour tout élément p de F, $p.B$ est un idéal premier minimal propre de B.

En effet, soit $\mathfrak{q}$ un idéal premier de B inclus strictement dans $p.B$, $\mathfrak{q} = \mathfrak{q} \cap p.B$ entraîne $\mathfrak{q} = p.\mathfrak{q}$, d'où $\mathfrak{q} = (0)$.

2° La propriété (P_1) entraîne que, pour tout idéal premier propre $\mathfrak{q}$ de B rencontrant S, il existe un élément p de F vérifiant $p.B \subset \mathfrak{q}$.

Il suffit de considérer l'idéal $\mathfrak{p}$ de A défini par $\mathfrak{p} = \{a \in A;\ a.1_B \in \mathfrak{q}\}$, il contient un idéal de la forme $p.A$, où p est un élément de F; alors p est l'élément de F cherché.

On remarque que si A est principal, pour $\mathfrak{q}$ fixé, l'élément p dont 2° affirme l'existence, est unique (à un élément inversible près).

THÉORÈME 1. — *Soit* B *vérifiant la propriété* (P_1); *si* $B \otimes_A K$ *est un anneau intégralement clos* (resp. complètement intégralement clos), *il en est de même de* B.

Ceci résulte du lemme suivant :

LEMME 1. — *Si* B *vérifie la propriété* (P_1), *alors :*

a. pour tout élément p *de* F, $B_{p.B}$ *est un anneau de valuation discrète;*

b. $B = (B \otimes_A K) \bigcap_{p \in F} B_{p.B}$,

où l'on identifie $B \otimes_A K$ *à* $S^{-1}B$.

3. On notera v_p la valuation d'anneau $B_{p.B}$.

THÉORÈME 2. — *Soit* B *vérifiant les propriétés* (P_1) *et* (P_2); *si* $B \otimes_A K$ *est un domaine de Krull, il en est de même de* B.

En effet, les idéaux premiers (resp. minimaux) de $B \otimes_A K$ sont en correspondance biunivoque avec ceux de B ne rencontrant pas S; de plus, si $\mathfrak{p}$ est un idéal premier de B ne rencontrant pas S, on a $B_{\mathfrak{p}} = (B \otimes_A K)_{\mathfrak{p} \otimes_A K}$; enfin pour tout élément x non nul de B, l'ensemble $\{v_p;\ v_p(x) \neq 0\}$ est fini.

THÉORÈME 3. — *Soit* B *vérifiant les propriétés* (P_1) *et* (P_2); *si* $B \otimes_A K$ *est un anneau factoriel, il en est de même de* B.

C'est une conséquence du théorème 2 et du lemme suivant :

LEMME 2. — *Soit* B *vérifiant* (P_1) *et* (P_2) *et* $\mathfrak{p}$ *un idéal premier propre de* B *ne rencontrant pas* S; *alors si* $\mathfrak{p} \otimes_A K$ *est un idéal principal de* $B \otimes_A K$, $\mathfrak{p}$ *est un idéal principal de* B.

En effet, tout élément x non nul de B peut s'écrire $x = p_1^{\alpha_1} \ldots p_n^{\alpha_n} . y$, où $(\forall p)\ (p \in F \Rightarrow y \notin p.B)$; donc un générateur de $\mathfrak{p} \otimes_A K$ peut être pris de la forme $z \otimes_A 1$, où $(\forall p)\ (p \in F \Rightarrow z \notin p.B)$; alors $\mathfrak{p} = B.z$.

On remarque que si B est un anneau noethérien, il vérifie les propriétés (P_1) et (P_2) [(P_2) résulte du fait que si $x \in p.B$, $p.B$ est un idéal premier isolé associé à x]. D'où :

COROLLAIRE. — *Soit* B *un anneau noethérien; si* $B \otimes_A K$ *est un domaine de Krull* (resp. un anneau factoriel), *il en est de même de* B.

4. PROPOSITION 1. — *Soit* B *vérifiant les propriétés* (P_3) *et* (P_4), *alors :*

a. pour tout idéal premier propre $\mathfrak{p}$ *de* B, *ne rencontrant pas* S, $B/\mathfrak{p}$ *est un anneau semi-local;*

b. si, de plus, $B \otimes_A K$ *est noethérien, pour tout idéal premier propre* $\mathfrak{p}$ *de* B *ne rencontrant pas* S, $B/\mathfrak{p}$ *est un anneau semi-local noethérien.*

En effet, (P_3) signifie que les idéaux de B maximaux parmi ceux ne rencontrant pas S, sont maximaux dans B. De plus, pour un tel idéal $\mathfrak{m}$ on a

$$B_{\mathfrak{m}} = (B \otimes_A K)_{\mathfrak{m} \otimes_A K}.$$

COROLLAIRE 1. — *Soit* B *vérifiant les propriétés* (P_3) *et* (P_4) *et tel que tout idéal premier propre minimal ne rencontrant pas* S *soit de type fini; si* $B \otimes_A K$ *est noethérien et si, pour tout élément* p *de* F, $B \otimes_A (A/p.A)$ *est noethérien, alors* B *est noethérien.*

En effet, $B \otimes_A (A/p.A) = B/p.B$.

COROLLAIRE 2. — *Soit* B *un anneau semi-local, vérifiant la propriété* (P_3)*; si* $B \otimes_A K$ *est noethérien et si, pour tout élément* p *de* F, $B \otimes_A (A/p.A)$ *est noethérien, alors* B *est noethérien.*

En effet, pour tout idéal maximal $\mathfrak{m}$ de B, $B_{\mathfrak{m}}$ est noethérien.

5. On considère le cas où B est un anneau local noethérien, toujours supposé intègre, d'idéal maximal $\mathfrak{m}$, et où $\mathfrak{m} \cap S \neq \emptyset$. Si $A = Z$, on est dans le cas d'inégale caractéristique.

PROPOSITION 2. — *Si pour un élément* p *de* F, $B \otimes_A (A/p.A)$ *est un anneau régulier, alors* B *est un anneau régulier.*

En effet, $p.B$ est alors un idéal principal de hauteur 1 tel que $B/p.B$ soit régulier.

PROPOSITION 3. — *Si pour un élément* p *de* F, $B \otimes_A (A/p.A)$ *est un anneau de Macaulay non nécessairement intègre, alors* B *est un anneau de Macaulay.*

En effet, B étant intègre, $\dim(B/p.B) = \dim B - 1$.

6. On considère maintenant le cas où B est noethérien, non nécessairement local, mais toujours supposé intègre, et l'on déduit de 5 :

THÉORÈME 4. — *Si* $B \otimes_A K$ *est régulier et si, pour tout élément* p *de* F, $B \otimes_A (A/p.A)$ *est régulier, alors* B *est régulier.*

En effet, soit $\mathfrak{m}$ un idéal maximal de B; si $\mathfrak{m} \cap S = \emptyset$, $B_{\mathfrak{m}} = (B \otimes_A K)_{\mathfrak{m} \otimes_A K}$ et si $\mathfrak{m} \supset p.B$, $B_{\mathfrak{m}}/p.B_{\mathfrak{m}} = (B/p.B)_{\mathfrak{m}/p.B}$.

On obtient, de même :

THÉORÈME 5. — *Si* $B \otimes_A K$ *est un anneau de Macaulay intègre, de dimension* $(d+1)$ *et si pour tout élément* p *de* F, $B \otimes_A (A/p.A)$ *est un anneau de Macaulay de dimension* d, *non nécessairement intègre, alors* B *est un anneau de Macaulay de dimension* $(d+1)$.

En effet, soit $\mathfrak{m}$ un idéal maximal de B :

— si $\mathfrak{m} \cap S = \emptyset$,

$$h(\mathfrak{m}) = h(\mathfrak{m} \otimes_A K),$$

et si $\mathfrak{m} \supset p.B$,

$$h(\mathfrak{m}) = \dim B_{\mathfrak{m}} = \dim B_{\mathfrak{m}}/p.B_{\mathfrak{m}} + 1 = \dim (B/p.B)_{\mathfrak{m}/p.B} + 1 = d + 1.$$

(*) Séance du 3 mai 1965.

(*Faculté des Sciences,*
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

ALGÈBRE TOPOLOGIQUE. — K-*espaces*.

Note (*) de M. **Jean-Pierre Olivier**, présentée par M. René Garnier.

Étude de certaines structures uniformes qu'on rencontre en algèbre commutative et en particulier dans la théorie des corps valués (K-espaces).

1. Définition 1. — On appelle K-*espace* un espace uniforme ayant un système fondamental d'entourages formé de relations d'équivalence sur l'ensemble sous-jacent.

Proposition 1. — *Soient* E *un ensemble*, (Y_i) *une famille de* K-*espaces et, pour tout* i, $f_i : E \to Y_i$. *La structure uniforme sur* E *la moins fine rendant uniformément continues les* f_i *est une* K-*structure* (i. e. une structure de K-espace).

Proposition 2. — *Soient* (Y_i) *une famille de* K-*espaces*, E *un ensemble et, pour tout* i, $f_i : Y_i \to E$. *Pour tout* i, *soit* B_i *l'ensemble des relations d'équivalence qui sont des entourages de la* K-*structure donnée sur* Y_i. *L'ensemble* B *des relations d'équivalence* R *sur* E *telles que, pour tout* i, $(f_i \times f_i)^{-1}(R) \in B_i$ *est l'ensemble des relations d'équivalence sur* E *qui sont les entourages d'une* K-*structure sur* E *qui est la plus fine de celles rendant uniformément continues les* f_i.

Soient Z *est un* K-*espace et* $g : E \to Z$; *pour que* g *soit uniformément continue lorsqu'on munit* E *de la* K-*structure précédente, il faut et il suffit que, pour tout* i, $g \circ f_i$ *soit uniformément continue.*

Remarque. — On peut donc parler de K-espace somme de K-espaces, etc. On peut se poser le problème de la compatibilité des K-structures finales et des topologies finales, et le problème de la séparation des K-structures finales.

Pour les espaces sommes de K-espace, tout se passe bien, mais pour les autres constructions, K-espace quotient, ..., on n'a pas de résultats complets. En général, il n'y a pas compatibilité entre K-structures finales et topologies finales comme le montre l'exemple suivant.

Exemple : Soit E un ensemble infini, munissons-le de la K-structure engendrée par les relations d'équivalence de la forme

$$(\{x\} \times \{x\}) \cup ((E - \{x\}) \times (E - \{x\}))$$

et soit $\{T_1, T_2\}$ une partition de E formée d'ensembles infinis; si T est la relation d'équivalence définie par cette partition, la topologie quotient de celle de E par T est la topologie discrète, la K-structure quotient de celle de E par T est la structure uniforme grossière.

PROPOSITION 3. — *Soient* X *un* K-*espace*, B *l'ensemble des relations d'équivalence sur* X *qui sont des entourages de la* K-*structure*, $A = \bigcap_{R \in B} R$. *Soient* X/A *le* K-*espace quotient de* X *par* A, a *la surjection canonique de* X *sur* X/A. *Alors* (X/A, a) *est le séparé de l'espace uniforme* X.

2. DÉFINITION 2. — Soit (E_a, f_{ab}) un système projectif d'ensembles. Nous appellerons *structure uniforme des fils projectifs* sur $E = \varprojlim E_a$ la structure uniforme limite projective des structures uniformes discrètes sur les E_a.

Soient E un K-espace, B un système fondamental d'entourages de la structure uniforme de E formé de relations d'équivalence sur E. Pour tout $V \in B$, P_V désignera la partition de E associée à la relation d'équivalence V.

PROPOSITION 4. — *Soit* F *un filtre de Cauchy sur* E.

(i) *Pour tout* $V \in B$, $F \cap P_V$ *a un seul élément* (que nous désignerons par $O_{V,F}$).

(ii) *Si* $V_1 \in B$, $V_2 \in B$, $V_1 \subseteq V_2$, *alors* $O_{V_1,F} \subseteq O_{V_2,F}$.

COROLLAIRE 1. — *Si* F_1 *et* F_2 *sont deux filtres de Cauchy comparables* $O_{V,F_1} = O_{V,F_2}$ *pour tout* $V \in B$.

COROLLAIRE 2. — $(O_{V,F})_{V \in B}$ *est une base du filtre de Cauchy minimal moins fin que* F.

LEMME 1. — *Pour tout couple* (V, W) *d'éléments de* B *tels que* $W \supseteq V$, *soit* $S_{W,V}$ *la surjection canonique* $P_V \to P_W$. *Alors* $(P_V, S_{W,V})$ *est un système projectif d'ensembles relatif à l'ensemble* B *ordonné par l'ordre opposé à l'inclusion.*

Conséquence. — Soit $\tilde{E}$ la limite projective de ce système, on a

$$\tilde{E} = \{ (O_R)_{R \in B} / (\forall_B R) : O_R \in P_R \text{ et } R_1 \subseteq R_2 \Rightarrow O_{R_1} \subseteq O_{R_2} \}.$$

La structure uniforme des fils projectifs sur $\tilde{E}$ admet pour système fondamental d'entourages les ensembles de la forme

$$\tilde{V} = \{ ((O_R), (O'_R)) / (O_R) \text{ et } (O'_R) \in \tilde{E} \text{ et } O_V = O'_V \}, \qquad \text{où } V \in B.$$

Si $(\hat{E}, i)$ est le séparé complété du K-espace E, on voit qu'il existe une application canonique $a : \hat{E} \to \tilde{E}$ définie par $a(F) = (O_{V,F})_{V \in B}$. Cette application est évidemment bijective, uniformément continue, ainsi que son inverse. On peut donc identifier $\hat{E}$ et $\tilde{E}$ au moyen de cette application. On a alors $i(x) = (O_V)_{V \in B}$ si et seulement si $x \in \bigcap_{V \in B} O_V$; de plus, $i(E)$ est l'ensemble des éléments (O_V) de $\tilde{E}$ tels que $\bigcap_{V \in B} O_V \neq \emptyset$.

3. DÉFINITION 3. — On dit qu'un espace topologique est *quasi-éparpillé* s'il vérifie l'axiome (E) : pour tout point x de l'espace l'ensemble des voisinages ouverts et fermés de x forme un système fondamental de voisinages de ce point.

PROPOSITION 5. — (i) *Soit* E *un* K-*espace,* R *une relation d'équivalence sur* E *qui est un entourage de la structure uniforme de* E. *Pour tout* $x \in E$, $R(x)$ *est ouvert et fermé. Donc* E *est quasi-éparpillé.*

(ii) *Inversement, soit* E *un espace topologique quasi-éparpillé. Les relations d'équivalence de la forme* $R_0 = (O \times O) \cup ((E - O) \times (E - O))$, *où* O *est un ouvert et fermé de* E *définissent sur* E *une* K-*structure compatible avec la topologie de* E (que nous appellerons K-*structure canonique* de E).

Remarque. — La combinaison des propositions précédentes permet d'obtenir des résultats bien connus sur les espaces de Stone, et d'entrevoir deux notions définissables dans la catégorie des K-espaces :

(i) La notion de « maximalement complet »;

(ii) La notion de « complété inductif ».

LEMME 2. — *Soient* E *et* F *deux espaces topologiques quasi-éparpillés et* $f : E \to F$ *continue. Alors* f *est uniformément continue lorsqu'on munit* E *et* F *de leur* K-*structure canonique.*

LEMME 3. — *Un espace quasi-éparpillé* E, *muni de sa* K-*structure canonique, est quasi-précompact.*

Conséquence. — Soit E un espace quasi-éparpillé, il existe un couple $(\tilde{E}, i)$ formé d'un espace compact anticonnexe $\tilde{E}$ et d'une application continue $i : E \to \tilde{E}$ telle que pour tout espace compact anticonnexe K et toute application continue $f : E \to K$ il existe une application continue $\tilde{f} : E \to K$ et une seule vérifiant $f = \tilde{f} \circ i$. On a donc un foncteur covariant de la catégorie des espaces quasi-éparpillés dans la catégorie des espaces de Stone.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) N. BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. 3.

(2) M. KRASNER, *Cours* 1963-1964, Clermont-Ferrand (non publié).

(*Faculté des Sciences, Université de Clermont-Ferrand, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Synthèse harmonique de distribution dans le plan.* Note (*) de M. **Carl Herz** [1], présentée par M. Jean Leray.

On donne certaines algèbres de Banach de fonctions dans $\mathcal{F}L^1(R^2)$ pour lesquelles il existe une correspondance biunivoque entre idéaux fermés et sous-ensembles fermés du plan.

On appelle *pseudomesure* une distribution $T \in \mathcal{S}'(R^n)$ dont la transformée de Fourier est une fonction bornée mesurable. Le contre-exemple de Schwartz [2] montre qu'une pseudomesure à support E n'est pas toujours approximable dans la topologie de $\mathcal{S}'(R^n)$ par des mesures portées par E dès que $n \geq 3$. Dans les cas $n = 1, 2$ on savait [3] que de telles approximations sont toujours possibles. Nous donnons ici un résultat plus fort. Soit $\mathcal{A}$ une algèbre de Banach telle que $\mathcal{S}(R^n) \subset \mathcal{A} \subset \mathcal{F}L^1(R^n)$. Ainsi pour la norme dans $\mathcal{A}$ on a $\|f\| \geq A(f)$, où

$$A(f) = \|\hat{f}\|_1 = \int |\hat{f}(\xi)|\, d\xi, \qquad \hat{f} \text{ la transformée de Fourier de } f.$$

Les pseudomesures donnent lieu à des fonctionnelles linéaires sur $\mathcal{A}$, et il est question d'approximation dans la topologie faible de pseudomesures comme éléments du dual de $\mathcal{A}$. Les contre-exemples de Malliavin [4] montrent qu'il faut prendre pour $\mathcal{A}$ la complétion de $\mathcal{S}$ pour une norme strictement plus forte que A. Posons

$$B_p(f) = \|\nabla f\|_p = \left\{ \int |\nabla f(x)|^p\, dx \right\}^{\frac{1}{p}}, \qquad \nabla f \text{ le gradient de } f.$$

Théorème. — *Soit $\mathcal{A}$ la complétion de $\mathcal{S}(R^2)$ pour la norme $A + B_p$. $\mathcal{A}$ est une algèbre de Banach et si $2 < p < \infty$ alors chaque idéal fermé $\mathcal{J}$ de $\mathcal{A}$ s'exprime sous la forme $\mathcal{J} = \{f \in \mathcal{A} : f = 0 \text{ sur } E\}$, ou E est l'ensemble des zéros communs des éléments de $\mathcal{J}$.*

Notre démonstration du théorème s'appuie sur une estimation. Soit E un compact de R^n. Pour $\varepsilon > 0$ on pose

$$E(\varepsilon) = \{x : d(x, E) \leq \varepsilon\}, \qquad E^*(\varepsilon) = \{x : 0 < d(x, E) < \varepsilon\},$$

où $d(x, y)$ désigne la distance entre x et y. Notons $\mathcal{B}_p$ la complétion de $\mathcal{S}(R^n)$ dans la norme $B_p + \| \ \|_\infty$. On a :

Lemme. — *Si $f \in \mathcal{B}_p$, $p > n$, et $f = 0$ sur le compact E, alors*

$$\left\{ \int_{E(\varepsilon)} |f(x)|^p\, dx \right\}^{\frac{1}{p}} \leq c_p \varepsilon \left\{ \int_{E^*(2\varepsilon)} |\nabla |f(y)|^p\, dy \right\}^{\frac{1}{p}},$$

où c_p ne dépend que de p et n.

L'énoncé du théorème est faux pour $p = \infty$; la norme B_∞ fait même apparaître des idéaux primaires fermés non maximaux. D'autre part, le

lemme n'est plus valable pour $n=2$, $p \leq 2$, et l'on ignore la structure des idéaux dans l'algèbre $\mathcal{A}$, complétion de $\mathcal{S}(\mathrm{R}^2)$ dans la norme $\mathrm{A}+\mathrm{B}_2$.

Démonstration du théorème. — Il existe une suite $\{u_{\mathrm{N}}\} \subset \mathcal{D}$ telle que pour chaque $f \in \mathcal{A}$ on ait $u_{\mathrm{N}} f \to f$ dans la norme $\mathrm{A}+\mathrm{B}_p$ lorsque $\mathrm{N} \to \infty$. [Il suffit, par exemple, de prendre u_1 telle que $u_1(0)=1$ et poser $u_{\mathrm{N}}(x)=u_1(\mathrm{N}^{-1}x)$.] Grâce à l'existence de telles unités approximatives, il suffit d'établir le fait suivant : étant donné un compact $\mathrm{E} \subset \mathrm{R}^2$ et $f \in \mathcal{A}$ telle que $f=0$ sur E, on peut approcher f dans la norme de $\mathcal{A}$ par des fonctions qui s'annulent au voisinage de E. Or, on se donne $k_1 \in \mathcal{D}^+(\mathrm{R}^2)$ telle que $\int k_1(x)\,dx=1$ et le support de k_1 contenu dans le disque-unité (ouvert). Posons $k_\varepsilon(x)=\varepsilon^{-2}k_1(\varepsilon^{-1}x)$ et considérons la décomposition

$$f=(f-k_\varepsilon \star f)+k_\varepsilon \star (f-\varphi)+k_\varepsilon \star \varphi,$$

où $\varphi=\varphi_\varepsilon$ est une fonction bornée mesurable à support compact telle que $\varphi=f$ sur $\mathrm{E}(\varepsilon)$. Il est évident que $f-k_\varepsilon \star f \to 0$ lorsque $\varepsilon \to 0$. D'autre part, $k_\varepsilon \star (f-\varphi) \in \mathcal{A}$ et cette fonction est nulle sur un voisinage de E. Donc, il reste seulement à démontrer que pour chaque $\varepsilon>0$ on peut choisir une φ de telle sorte que $\mathrm{A}(k_\varepsilon \star \varphi)=o(1)$ et $\mathrm{B}_p(k_\varepsilon \star \varphi)=o(1)$ lorsque $\varepsilon \to 0$. D'après Parseval et Schwarz on a

$$\mathrm{A}(k_\varepsilon \star \varphi) \leq \| k \|_2 \, \| \varphi \|_2 = \mathrm{O}(\varepsilon^{-1}) \, \| \varphi \|_2.$$

Nous majorons $\mathrm{B}_p(k_\varepsilon \star \varphi)$ comme suit :

$$\mathrm{B}_p(k_\varepsilon \star \varphi)=\| \nabla k_\varepsilon \star \varphi \|_p \leq \| \nabla k_\varepsilon \|_1 \, \| \varphi \|_p = \mathrm{O}(\varepsilon^{-1}) \, \| \varphi \|_p.$$

Puisque les φ ont leurs supports dans un compact fixé pour $\varepsilon<1$ et puisque $p>2$, la norme $\| \varphi \|_p$ domine la norme $\| \varphi \|_2$. Il ne reste que de choisir φ telle que $\| \varphi \|_p=o(\varepsilon)$. Posons donc $\varphi(x)=f(x)$ si $x \in \mathrm{E}(\varepsilon)$, $\varphi(x)=0$ sinon. D'après le lemme,

$$\| \varphi \|_p \leq c_p \varepsilon \left\{ \int_{\mathrm{E}^*(2\varepsilon)} | \nabla f(y) |^p \, dy \right\}^{\frac{1}{p}},$$

et si $p<\infty$, alors cette quantité est $o(\varepsilon)$ parce que $\mathrm{E}^*(2\varepsilon)$ tend vers l'ensemble vide.

Démonstration du lemme. — Étant donné le compact $\mathrm{E}(\varepsilon)$ on peut trouver un ensemble fini $\{y_1, \ldots, y_m\} \subset \mathrm{E}$ tel que pour chaque $x \in \mathrm{E}(\varepsilon)$, $d(x, y_i)<2\varepsilon$ pour au moins un indice i. Notons P_i l'ensemble des points $x \in \mathrm{R}^n$ remplissant les conditions

$$d(x, y_i)<2\varepsilon, \qquad d(x, y_i) \leq d(x, y_j), \qquad d(x, y_i)<d(x, y_k)$$

pour $j=1, \ldots, i-1$ et $k=i+1, \ldots, m$. Les P_i sont des polyèdres convexes disjoints et l'on a

$$\mathrm{E}(\varepsilon)=\bigcup \mathrm{E}_i, \qquad \sum \mathrm{E}_i^* \subset \mathrm{E}^*(2\varepsilon),$$

où $E_i = P_i \cap E(\varepsilon)$, $E_i^* = P_i \cap \complement E$. Si $x \in E_i$, alors il s'exprime sous la forme $x = y_i + r\theta$, où θ est un vecteur de longueur 1 et $0 < r < 2\varepsilon$.

Soit r' la borne supérieure des s tels que $s \leqq r$ et $y_i + s\theta \in E$.

Puisque $f = 0$ sur E nous avons

$$f(x) = \int_{r'}^{r} \nabla f(y_i + s\theta) \cdot \theta \, ds,$$

où tout le segment (ouvert) d'intégration se trouve dans E_i^*. Compte tenu de $p > n$ on trouve, d'après Holder,

$$|f(x)|^p = O(\varepsilon^{p-n}) \int_{r'}^{r} |\nabla f(y_i + s\theta)|^p s^{n-1} \, ds.$$

Or, en sommant sur E_i on obtient

$$\begin{aligned}\int_{E_i} |f(x)|^p \, dx &= \iint |f(y_i + r\theta|^p r^{n-1} \, dr \, d\theta \\ &= O(\varepsilon^{p-n}) \int_r \int_\theta \int_{s=r'}^{s=r} \nabla f(y_i + s\theta)|^p s^{n-1} \, ds \, d\theta \, r^{n-1} \, dr \\ &\leqq O(\varepsilon^{p-n}) \int_r \int_{E_i^*} |\nabla f(y)|^p \, dy \, r^{n-1} \, dr \\ &= O(\varepsilon^p) \int_{E_i^*} |\nabla f(y)|^p \, dy,\end{aligned}$$

d'où l'énoncé immédiatement.

On a un théorème analogue dans le cas $n = 1$. Définissons la norme

$$B_{p,q}^{\gamma}(f) = \left\{ \int \left[\int |f(x+h) - f(x)|^p \, dx \right]^{\frac{q}{p}} |h|^{-\gamma q - 1} \, dh \right\}^{\frac{1}{q}}.$$

En particulier,

$$B_p^{\gamma}(f) = B_{p,\infty}^{\gamma}(f) = \sup_h |h|^{-\gamma} \left\{ \int |f(x+h) - f(x)|^p \, dx \right\}^{\frac{1}{p}}.$$

Nous avons :

THÉORÈME. — *Soit $\mathcal{A}$ la complétion de $\mathcal{S}(R^1)$ pour la norme $A + B_{p,q}^{1/2}$. L'espace $\mathcal{A}$ est une algèbre de Banach et si $2 < p \leqq \infty$, $1 \leqq q \leqq \infty$, alors chaque idéal fermé $\mathcal{J}$ de $\mathcal{A}$ s'exprime sous la forme $\mathcal{J} = \{ f \in A : f = 0$ sur $E \}$, ou E est l'ensemble des zéros communs des éléments de $\mathcal{J}$.*

Le cas le plus important est celui de $q = \infty$ car les normes $B_{p,q}^{\gamma}$ dominent la norme B_p^{γ}. La démonstration de ce théorème est calquée sur celle du précédent à partir du

LEMME. — *Soit $\mathcal{B}_p^{\gamma}$ la complétion de $\mathcal{S}(R^1)$ pour la norme $B_p^{\gamma} + \| \|_\infty$, $0 < \gamma < 1$. Si $f \in B_p$, $\gamma p > 1$, et $f = 0$ sur le compact E, alors*

$$\left\{ \int_{E(\varepsilon)} |f(x)|^p \, dx \right\}^{\frac{1}{p}} = o(\varepsilon^{\gamma}).$$

Notre preuve du lemme consiste à exprimer f comme l'intégrale d'ordre α de sa dérivée d'ordre α, où $p^{-1} < \alpha < \gamma$, et d'appliquer soigneusement une suite d'estimations de type connu dans la théorie des intégrales de Riemann-Liouville. Il s'agit en effet d'une variation compliquée de la démonstration du premier lemme.

La méthode de *contraction* de Beurling ([5]) donne le fait que dans les algèbres $\mathcal{B}^{\gamma}_{p,q}$, $1 \leqq p < \infty$, il y a correspondance biunivoque entre les idéaux fermés et les ensembles fermés de R^1. Cela n'a rien à voir avec l'analyse harmonique, mais la norme $B^{1/2}_{2,1}$ domine la norme A. Donc l'énoncé du théorème reste valable pour $p = 2$, $q = 1$. On ignore ce qui se passe dans les cas $p = 2$, $q > 1$.

On peut dire quelque chose même si la dimension dépasse 2. Il suffit de répéter l'application du lemme dans la démonstration du premier thèorème pour arriver à la généralisation suivante.

THÉORÈME. — *Soit* $\mathcal{A}$ *la complétion de* $\mathcal{S}(R^{2m})$ *pour la norme* (A + *les normes* L_p *de toutes les dérivées d'ordre* $\leqq m$). *Si* $2m < p < \infty$, *alors* $\mathcal{A}$ *est une algèbre de Banach et le plus petit idéal fermé de* $\mathcal{A}$ *dont* E *est l'ensemble des zéros communs est constitué par les fonctions dans* $\mathcal{A}$ *qui s'annulent ainsi que leurs dérivées d'ordre* $< m$ *sur* E.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) L'auteur a pu faire ce travail grâce à une subvention de la National Science Foundation, Contract GP-1645.

(2) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 424.

(3) L. SCHWARTZ, *Canadian J. Math.*, 3, 1951, p. 503 proposa la question et la résolut dans le cas $n = 1$, mais la réponse dans ce cas se trouvait effectivement déjà dans V. DITKIN, *Uchenye Zapiski Moskov. Gos. Univ. Mat.*, 30, 1939, p. 83. Une amélioration de la méthode de Ditkin apportée par Beurling, H. POLLARD, *Duke Math. J.*, 20, 1953, p. 499 conduit à la résolution du problème pour $n = 2$, *voir* C. HERZ, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 94, 1960, p. 181, th. 4.5.

(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2155.

(5) *Ann. Inst. Fourier*, 14, 1964, p. 1.

(*Faculté des Sciences, Orsay*
et *Department of Mathematics, Cornell University, Ithaca, New York.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Solutions presque-périodiques de l'équation non homogène des ondes avec terme dissipatif non linéaire.* Note (*) de M. **Giovanni Prouse**, présentée par M. Jean Leray.

Soit Ω un ouvert borné et connexe de R^m, avec $m \leqq 5$, de frontière Γ, ayant la propriété du cône.

On considère l'équation générale des ondes (dans sa forme opérationnelle)

$$(1)\qquad u''(\eta) - \Lambda u(\eta) + \beta(u'(\eta)) = f(\eta) \qquad (\eta \in J = (-\infty, +\infty)),$$

où

$$u(\eta) = \{u(x, \eta);\, x \in \Omega\}, \qquad u'(\eta) = \left\{\frac{\partial u(x, \eta)}{\partial \eta};\, x \in \Omega\right\} \qquad f(\eta) = \{f(x, \eta);\, x \in \Omega\};$$

on se propose d'étudier les solutions presque-périodiques (dans le sens de Bohr-Bochner) de (1), satisfaisant à la condition aux limites

$$(2)\qquad u|_{\Gamma \times J} = 0.$$

Les fonctions $u(x, \eta)$, $f(x, \eta)$ sont supposées à valeurs réelles. En suivant les définitions données par Lions et Strauss (1), on dira que $u(\eta)$ est une solution de (1), (2) dans J si :

a_1. $u(\eta) \in L^\infty_{loc}(J;\, H^1_0)$, $u'(\eta) \in L^\infty_{loc}(J;\, H^1_0)$, $u''(\eta) \in L^\infty_{loc}(J;\, L^2)$;

b_1. $u(\eta)$ vérifie l'équation

$$(3)\qquad \int_J \{(u''(\eta), h(\eta))_{L^2} + (u(\eta), h(\eta))_{H^1_0} + (\beta(u'(\eta)), (h(\eta))_{L^2} - (f(\eta), h(\eta))_{L^2}\}\, d\eta = 0,$$

$\forall\, h(\eta) \in L^2_{loc}(J;\, H^1_0)$ à support compact.

Dans (3), on a posé (grâce à la définition de l'opérateur A)

$$(u, v)_{H^1_0} = \int_\Omega \left[\sum_{j,k=1}^{m} a_{jk}(x) \frac{\partial u}{\partial x_j} \frac{\partial v}{\partial x_k} + a(x) uv\right] d\Omega.$$

Supposons que les conditions suivantes aient lieu.

a_2. $\beta(\xi)$ est une fonction monotone et continûment différentiable, avec $\beta(0) = 0$ et

$$h(1 + |\xi|^{\rho-1}) \leqq \beta'(\xi) \leqq k(1 + |\xi|^{\rho-1}),$$

h, k étant des constantes positives convenables;

b_2. $$1 \leqq \rho \leqq 1 + \frac{4}{m-1} \qquad (m \leqq 5).$$

La condition a_2 est satisfaite si l'on prend, par exemple,

$$\beta(\xi) = \mu\xi + \nu|\xi|^{\rho-1}\xi \qquad (\mu > 0,\, \nu > 0).$$

Dans la suite, on va utiliser les notations suivantes : $E = H_0^1 \times L^2$; par conséquence

$$\| u(\eta) \|_E^2 = \| u(\eta) \|_{H_0^1}^2 + \| u'(\eta) \|_{L^2}^2.$$

Si K est un espace de Banach, $\Delta_0 = [0, 1]$, on désigne l'espace $L^2(\Delta_0; K)$ par $L_0^2(K)$. Soit $u(\eta)$ une fonction $\in L_0^2(K)$; on peut alors définir dans J une fonction $\bar{u}(t)$ à valeurs dans $L_0^2(K)$ en posant $\bar{u}(t) = \{ u(t+\eta);\ \eta \in \Delta_0 \}$, de sorte que

$$\| \bar{u}(t) \|_{L_0^2(K)} = \left\{ \int_{\Delta_0} \| u(t+\eta) \|_K^2 d\eta \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Pour ne pas compliquer les notations, nous écrirons $u(t)$ au lieu de $\bar{u}(t)$, en posant $u(t) = \{ u(t + \eta);\ \eta \in \Delta_0 \}$. Donc,

$$u(\eta)\ \text{K-p.p. } S^2\ \text{(Stepanov)} \iff u(t)\ L_0^2(K)\text{-p.p.}$$

On peut démontrer les théorèmes suivants [2].

THÉORÈME 1. — *Supposons que* $f(t)$, $f'(t)$ *soient* $L_0^2(L^2)$-*bornées dans* J; *il existe alors une et une seule solution* $\tilde{u}(\eta)$ *de* (1) E-*bornée dans* J. *En outre,* $\tilde{u}'(\eta)$ *est, elle aussi,* E-*bornée dans* J *et toutes les autres solutions de* (1) *sont* E-*asymptotiques à* $\tilde{u}(\eta)$ *pour* $\eta \to +\infty$.

THÉORÈME 2. — *Si* $f(t)$ *est* $L_0^2(L^2)$-*faiblement presque-périodique* [3] *et si* $f'(t)$ *est* $L_0^2(L^2)$-*bornée dans* J, *alors la solution* $\tilde{u}(\eta)$, E-*bornée dans* J, *est* $L_0^2(E)$-*faiblement presque-périodique.*

THÉORÈME 3. — *Supposons que* $f(t)$ *soit* $L_0^2(L^2)$-*presque-périodique et que* $f'(t)$ *soit* $L_0^2(L^2)$-*bornée dans* J; *alors* $\tilde{u}(\eta)$ *est* E-*presque-périodique.*

THÉORÈME 4. — *Si à la condition* b_2 *on substitue la condition, plus restrictive,*

$$1 \leq \rho < 1 + \frac{4}{m-1}$$

et si les hypothèses du théorème 1 *ont lieu, alors la solution* $\tilde{u}(\eta)$, E-*bornée dans* J, *a sa trajectoire* E-*relativement compacte.*

THÉORÈME 5. — *Si les hypothèses des théorèmes* 2 *et* 4 *ont lieu, alors la solution* $\tilde{u}(\eta)$ *est* E-*presque-périodique.*

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) *Cf.* J. L. LIONS et W. A. STRAUSS, *Some non-linear evolution equations*, à paraître dans *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1964; *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3267.

(2) Pour les détails des démonstrations, *cf.* G. PROUSE, *Soluzioni quasi-periodiche dell'equazione non omogenea delle onde con termine dissipativo non lineare*, à paraître dans *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 1965. Ces théorèmes généralisent des propriétés données dans des Notes précédentes; G. PROUSE, *Soluzioni periodiche dell' equazione non omogenea delle onde con termine dissipativo quadratico*, à paraître dans *Ric. di Mat.*, 1964; *Soluzioni limitate dell' equazione non omogenea delle onde con termine dissipativo quadratico*, à paraître dans *Ric. di Mat.*, 1965; *Soluzioni quasi-periodiche dell' equazione non omogenea della membrana vibrante con termine dissipativo quadratico*, notes I et II (*Rend. Acc. Naz. Lincei*, 37, 1964).

(3) C'est-à-dire : $(f(t), g)_{L_0^2(L^2)}$ est p. p. (Bohr), $\forall g \in L_0^2(L^2)$ (*cf.* L. AMERIO, *Funzioni debolmente quasi-periodiche* (*Rend. Sem. Mat. Padova*, 30, 1960)).

(*Istituto de Matematica del Politecnico, Piazza Leonardo da Vinci, Milano, Italie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Limites projectives de mesures σ-finies et probabilités conditionnelles*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Raoult**, présentée par M. Paul Lévy.

Une solution au problème de Bochner (1) relatif à l'existence de limites projectives de probabilités est donnée, par généralisation des méthodes d'Ionescu Tulcea (4), sous des hypothèses relatives à la régularité et la décomposition de probabilités conditionnelles; elle généralise les résultats de Raoult (6) et de Choksi (3); on donne une démonstration directe et une démonstration utilisant le résultat de Choksi.

1. *a. Notations.* — Soit donné un système projectif de mesures σ-finies

$$(X_\alpha,\ \mathcal{B}_\alpha,\ \mu_\alpha,\ \pi_{\alpha\beta})_I$$

indexé par I, ensemble ordonné filtrant à droite [(2) et (5)].

J étant une suite croissante extraite de I, on note :

— $X = \varprojlim(X_\alpha,\ \pi_{\alpha\beta})_I$ [resp. $X^J = \varprojlim(X_\alpha,\ \pi_{\alpha\beta})_J$];

— π_J, projection canonique de X dans X^J;

— pour tout α appartenant à I (resp. J),

π_α(resp. π_α^J), projection canonique de X (resp. X^J) dans X_α;

$\mathcal{B}_\alpha^* = \pi_\alpha^{-1}(\mathcal{B}_\alpha)$ [resp. $\mathcal{B}^J = (\pi_\alpha^J)^{-1}(\mathcal{B}_\alpha)$];

— m (resp. m^J), contenu défini sur $\bigcup_{\alpha\in I} \mathcal{B}_\alpha^* \left(\text{resp. } \bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^J\right)$ et vérifiant, pour tout α appartenant à I (resp. J),

$$m \circ \pi_\alpha^{-1} = \mu_\alpha \quad [\text{resp. } m^J \circ (\pi_\alpha^J)^{-1} = \mu_\alpha].$$

b. Problème. — Trouver des conditions suffisantes pour que le contenu m soit σ-additif (et donc se prolonge en une mesure unique sur la tribu engendrée par $\bigcup_{\alpha\in I} \mathcal{B}_\alpha^*$).

c. Lemme. — *Soit un système projectif de mesures σ-finies, indexé par* I *filtrant à droite et tel que, quelle que soit la suite croissante* J *extraite de* I, *la projection* π_J *soit surjective* [*condition s. m.* (*sequential maximality*) *de Bochner* (1)]. *Il suffit, pour que le contenu m soit σ-additif que, quelle que soit la suite croissante* J *extraite de* I, *le contenu* m^J *soit σ-additif.*

Démonstration. — Pour que m soit σ-additif, il faut et il suffit que, pour toute suite croissante J extraite de I, sa restriction à $\bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^*$ le soit (5).

Or, étant donnée J, $\bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^* = \pi_J^{-1}\left(\bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^J\right)$ et $m \circ \pi_J^{-1} = m^J$.

Si π_J est surjective, π_J^{-1} établit un isomorphisme entre $\bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^J$ et $\bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^*$ et donc, si m^J est σ-additif, la restriction de m à $\bigcup_{\alpha\in J} \mathcal{B}_\alpha^*$ l'est aussi.

2. *a*. Théorème. — *Soit* $(X_\alpha, \mathcal{B}_\alpha, \mu_\alpha, \pi_{\alpha\beta})_I$ *un système projectif de mesures σ-finies tel que :*

1° *la condition s. m. est vérifiée;*

2° *pour tout* α *est définie sur* X_α *une partition* $\mathcal{A}_\alpha$ *plus fine que celle engendrée par* $\mathcal{B}_\alpha$; *pour tout couple* (α, β) *tel que* $\alpha \leqq \beta$, $\mathcal{A}_\beta$ *est plus fine que* $\pi_{\alpha\beta}^{-1}(\mathcal{A}_\alpha)$;

3° *pour tout couple* (α, β) *tel que* $\alpha \leqq \beta$, *il existe, sur l'espace* $(X_\beta, \mathcal{B}_\beta, \mu_\beta)$ *une version de la probabilité* $\mathcal{B}_\alpha$*-conditionnelle, notée* μ_β^α, *qui soit :*

— *régulière;*

— *telle que, pour* μ_α*-presque tout* x_α *appartenant à* X_α, *la probabilité* $\mu_\beta^\alpha(x_\alpha)$ *soit pseudo-portée par* $\pi_{\alpha\beta}^{-1}[A_\alpha(x_\alpha)]$, *où* $A_\alpha(x_\alpha)$ *est l'atome de la partition* $\mathcal{A}_\alpha$ *auquel appartient* x_α (6);

4° *pour toute suite croissante* $(\alpha_n)_{n\in\mathbf{N}}$ *extraite de* I, *tout système projectif* $(A_n, \pi_{\alpha_n\alpha_m} | A_m)_\mathbf{N}$, *où, pour tout* n, A_n *appartient à* $\mathcal{A}_{\alpha_n}$, *a une limite projective non vide.*

Alors le contenu m *est σ-additif.*

b. Démonstration. — 1° Il suffit (lemme 1, *c*) de démontrer que, étant donné un système projectif indexé par **N**, et satisfaisant aux hypothèses 2° à 4°, si $(C_i^*)_{i\in\mathbf{N}}$ est une suite décroissante de parties de X telle que, pour tout i, C_i^* appartienne à $\mathcal{B}_i^*$ et que $\lim_{i\to\infty} m(C_i^*) = r \neq 0$, alors $\bigcap_{i\in\mathbf{N}} C_i^* \neq \emptyset$.

2° Pour tout i, soit C_i, appartenant à $\mathcal{B}_i$, telle que $\pi_i^{-1}(C_i) = C_i^*$.

$$m(C_i^*) = \mu_i(C_i) = \mu_0[\mu_1^0[\ldots[\mu_{n+1}^n[\ldots[\mu_i^{i-1}[\mu_i^i(C_i)]]\ldots]]\ldots]]$$

(on adopte la même notation pour une mesure et pour l'intégrale qu'elle définit; on suppose avoir, si besoin est, modifié les probabilités conditionnelles régulières de façon que l'hypothèse 3° soit satisfaite partout au lieu de presque partout et que, pour tout i, $\mu_i^i(C_i) = 1_{C_i}$ [indicateur de (C_i)]. Pour tout couple (i, n) tel que $i \geqq n$, on note

$$R_i^n = \mu_{n+1}^n[\mu_{n+2}^{n+1}[\ldots[\mu_i^{i-1}[\mu_i^i(C_i)]]\ldots]] = \mu_{n+1}^n(R_i^{n+1}).$$

R_i^n est une fonction $\mathcal{B}_n$-mesurable, μ_n-presque partout supérieure ou égale à R_{i+1}^n et μ_n-presque partout égale à $\mu_i^n(C_i)$.

3° Pour tout n, on définit $R_\infty^n = \inf_{i\geqq n} R_i^n$.

Pour μ_{n+1}-presque tout x_{n+1}, $R_\infty^{n+1}(x_{n+1})$ est égal à la limite de la suite décroissante $(R_i^{n+1}(x_{n+1}))_{i\geqq n+1}$, et donc, μ_n-presque partout,

$$\mu_{n+1}^n(x_n, R_\infty^{n+1}) = \lim_{i\to\infty} R_i^n(x_n).$$

On définit

$$Q_n^n = \{x_n : \mu_{n+1}^n(x_n, R_\infty^{n+1}) = \lim_{i\to\infty} R_i^n(x_n)\}.$$

qui vérifie $\mu_n(Q_n^n) = 1$.

Par récurrence, étant donnés $m < n$ et Q_n^{m+1}, qui vérifie $\mu_{m+1}(Q^{m+1}) = 1$, on définit $Q_n^m = \{x_m : \mu_{m+1}^m(x_m, Q_n^{m+1}) = 1\}$, qui vérifie $\mu_m(Q_n^m) = 1$.

On définit alors, pour tout m, $Q_m = \bigcap_{n \geq m} Q_n^m$. Q_m appartient à $\mathcal{B}_m$, $\mu_m(Q_m) = 1$ et, pour tout x_m appartenant à Q_m, $\mu_{m+1}^m(x_m, Q_{m+1}) = 1$.

4° Pour tout i, $m(C_i^*) = \mu_0(R_i^0) \geq r$. Donc R_∞^0 vérifie $\mu_0(R_\infty^0) \geq r$. D'après l'hypothèse 2°, il existe donc A_0, appartenant à $\mathcal{A}_0$, et $r' > 0$, tels que :

— $A_0 \subset Q_0$;

— pour tout i et tout x_0 appartenant à A_0, $R_i^0(x_0) \geq r'$.

5° n étant fixé, supposons qu'existe A_n, appartenant à $\mathcal{A}_n$, tel que :

— $A_n \subset Q_n$;

— pour tout $i \geq n$ et tout x_n appartenant à A_n, $R_i^n(x_n) \geq r'$, et donc, car $A_n \subset Q_n^n$, $\mu_{n+1}^n(x_n, R_\infty^{n+1}) \geq r'$.

Il existe donc A_{n+1}, appartenant à $\mathcal{A}_{n+1}$, tel que :

— $A_{n+1} \subset Q_{n+1}$ [car $\mu_{n+1}^n(x_n, Q_{n+1}) = 1$];

— pour tout x_{n+1} appartenant à A_{n+1},

$$R_\infty^{n+1}(x_{n+1}) \geq r',$$

et donc, pour tout $i \geq n+1$,

$$R_i^{n+1}(x_{n+1}) \geq r'.$$

[cas où $i = n+1$: $R_{n+1}^{n+1}(x_{n+1}) = 1_{C_{n+1}}(x_{n+1}) = 1$];

— $A_{n+1} \subset \pi_{n,n+1}^{-1}(A_n)$ (hypothèse 3°).

6° On construit ainsi par récurrence un système projectif $(A_n, \pi_{nm} | A_m)_{\mathbf{N}}$ qui, d'après l'hypothèse 4°, a une limite non vide, identifiable à une partie de X. Soit x appartenant à cette limite; pour tout n, $\pi_n(x)$ appartient à C_n, donc $\bigcap_{n \in \mathbf{N}} C_n^* \neq \emptyset$.

3. *Remarques* :

a. Les hypothèses du théorème restent vérifiées si, pour tout α, on remplace la partition $\mathcal{A}_\alpha$ par la partition engendrée par $\mathcal{B}_\alpha$.

b. L'hypothèse 1° peut être remplacée par : I, filtrant à droite, admet un ensemble cofinal dénombrable I^0 et toutes les applications $\pi_{\alpha\beta}$ sont surjectives [dans ce cas, X est isomorphe à la limite du système projectif réduit à l'ensemble d'indices I^0 ([2])].

c. Dans le cas où le système projectif est constitué par une famille croissante de tribus sur un même ensemble, on retrouve le résultat de ([6]) (à corriger comme suit : Hypothèse E, *lire* Quel que soit t, $\mathcal{A}_t$ est plus fine que la partition engendrée par $\mathcal{B}_t$).

d. Dans le cas où, pour tout α, $\mathcal{A}_\alpha$ est la partition discrète de X_α, on retrouve le théorème de Choksi ([3]); on peut déduire notre théorème de celui de Choksi par les considérations suivantes :

Il suffit de démontrer que, si J est une suite croissante extraite de I, le contenu m^J est σ-additif. Pour tout α, soient R_α la relation d'équi-

valence sur X_α associée à $\mathcal{A}_\alpha$, $\overline{X}_\alpha = X_\alpha/R_\alpha$, et θ_α la projection canonique de X_α sur $\overline{X}_\alpha$; on définit canoniquement le système projectif $(\overline{X}_\alpha, \overline{\mathcal{B}}_\alpha, \overline{\mu}_\alpha, \overline{\pi}_{\alpha\beta})_J$; sa limite $\overline{X}^J$ se projette sur chaque $\overline{X}_\alpha$ par l'application $\overline{\pi}^J_\alpha$; le contenu $\overline{m}^J$ défini sur $\bigcup_{\alpha \in J} (\overline{\pi}^J_\alpha)^{-1}(\overline{\mathcal{B}}_\alpha)$ est σ-additif d'après le théorème de Choksi.

$(\theta_\alpha)_J$ est un système projectif d'applications (2) et donc il existe θ^J, application de X^J dans $\overline{X}^J$, telle que, pour tout α de J, $\overline{\pi}^J_\alpha \circ \theta^J = \theta_\alpha \circ \pi^J_\alpha$; l'hypothèse 4° exprime que θ^J est surjective [alors que la limite du système projectif d'applications $(\theta_\alpha)_I$ ne l'est pas nécessairement] et donc que $(\theta^J)^{-1}$ établit un isomorphisme entre $\bigcup_{\alpha \in J} (\pi^J_\alpha)^{-1}(\mathcal{B}_\alpha)$ et $\bigcup_{\alpha \in J} (\overline{\pi}^J_\alpha)^{-1}(\overline{\mathcal{B}}_\alpha)$; or $\overline{m}^J = m^J \circ (\theta^J)^{-1}$; on en déduit que le contenu m^J est σ-additif.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) S. Bochner, *Harmonic analysis and the theory of probability*, Berkeley, 1955.
(2) Bourbaki, *Théorie des ensembles*, Hermann, Paris, 1963, chap. III.
(3) J. R. Choksi, *Proc. London Math. Soc.*, 8, 1958, p. 321-342.
(4) C. T. Ionescu Tulcea, *Atti. Accad. Lincei, Rend. Cl. Sc. Fis. Mat. Nat.*, 7, 1949 et 1950, p. 208-211.
(5) M. Métivier, *Limites projectives de mesures. Martingales. Applications* (*Thèse de Doctorat ès Sciences mathématiques*, Rennes, 1963).
(6) J. P. Raoult, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2769.

(*Institut de Statistique de l'Université de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Relation entre les opérations d'échantillonnage et de quantification d'un signal.* Note (*) de MM. **Jacques Sau**, **Bernard Escudie** et **Roland Chéry**, présentée par M. Francis Perrin.

Après avoir défini les opérations de quantification et d'échantillonnage d'un signal, les auteurs exposent la relation qui doit exister entre ces deux opérations pour que les propriétés statistiques du signal soient conservées. Si q est le pas de quantification, τ celui de l'échantillonnage, W la limite en fréquence de la densité spectrale du signal, σ sa variance et a la précision demandée. Cette relation est :

$$\frac{q}{\sigma} > \frac{2\pi W\tau}{a}.$$

1. Introduction. — Le traitement numérique du signal en informatique nécessite l'emploi des méthodes de quantification et d'échantillonnage. Nous étudions les conséquences de ces opérations sur les propriétés statistiques du signal et développons une relation qui doit être vérifiée lors du choix optimum des pas d'échantillonnage et de quantification.

2. Définitions. — Échantillonner consiste à remplacer le signal $S(t)$ par une suite d'impulsions prises en des instants t_i discrets, d'amplitude $S(t_i)$. Nous supposons que ces impulsions sont rectangulaires et de durée γ. L'échantillonnage (représenté par l'opérateur $\mathcal{E}$) sera périodique, c'est-à-dire que si t_0 est l'instant de départ de celui-ci, τ son pas, et n un nombre entier, nous avons

$$t_i = t_0 + n\tau,$$

$$\mathcal{E}[S(t)] = S^*(t) \begin{cases} S(t_0 + n\tau) & \text{si } t_0 + n\tau < t < t_0 + n\tau + \gamma, \\ 0 & \text{ailleurs.} \end{cases}$$

On peut donc écrire aussi

$$S^*(t) = S(t_0 + n\tau) \int_{t_0 + n\tau}^{t_0 + n\tau + \gamma} \delta(u - t)\, du.$$

Quantifier un signal $S(t)$, c'est le remplacer par un signal $S(t)$ susceptible de ne prendre que des valeurs discrètes, différant successivement d'un multiple d'une même quantité q appelée pas de la quantification.

Nous représenterons la quantification par l'opérateur Q tel que

$$Q[S(t)] = \hat{S}(t) = nq \quad \text{si} \quad nq < S(t) < (n+1)q,$$

$$\hat{S}(t) = q \,\mathrm{Ent}\left[\frac{S(t)}{q}\right].$$

3. Commutation des opérations de quantification et d'échantillonnage. — On démontre facilement que les opérations commutent. En effet,

$$S_1 = Q\mathcal{E}[S(t)] = q \,\mathrm{Ent}\left[\frac{S(t_0 + l\tau)}{q} \int_{t_0 + l\tau}^{t_0 + l\tau + \gamma} \delta(u - t)\, du\right]$$

$$S_2 = \mathcal{E}Q[S(t)] = q \,\mathrm{Ent}\, \frac{S(t_0 + l\tau)}{q} \int_{t_0 + l\tau}^{t_0 + l\tau + \gamma} \delta(u - t)\, du$$

$\int_{t_0}^{t_0+l\tau+\gamma} \delta(u-t)\,du$ ne peut prendre que deux valeurs o ou 1, et dans ces deux cas $S_1 = S_2$.

Autrement dit, il est indifférent de quantifier d'abord et échantillonner ensuite ou de faire l'inverse.

4. Conservation des propriétés statistiques du signal. — On s'intéresse à la condition à laquelle doivent satisfaire q et pour ne pas trop altérer les propriétés statistiques de $S(t)$. Supposons le signal $S(t)$ aléatoire et de densité de probabilité $p(s)$

$$\Pr[s < S < s + ds] = p(s)\,ds.$$

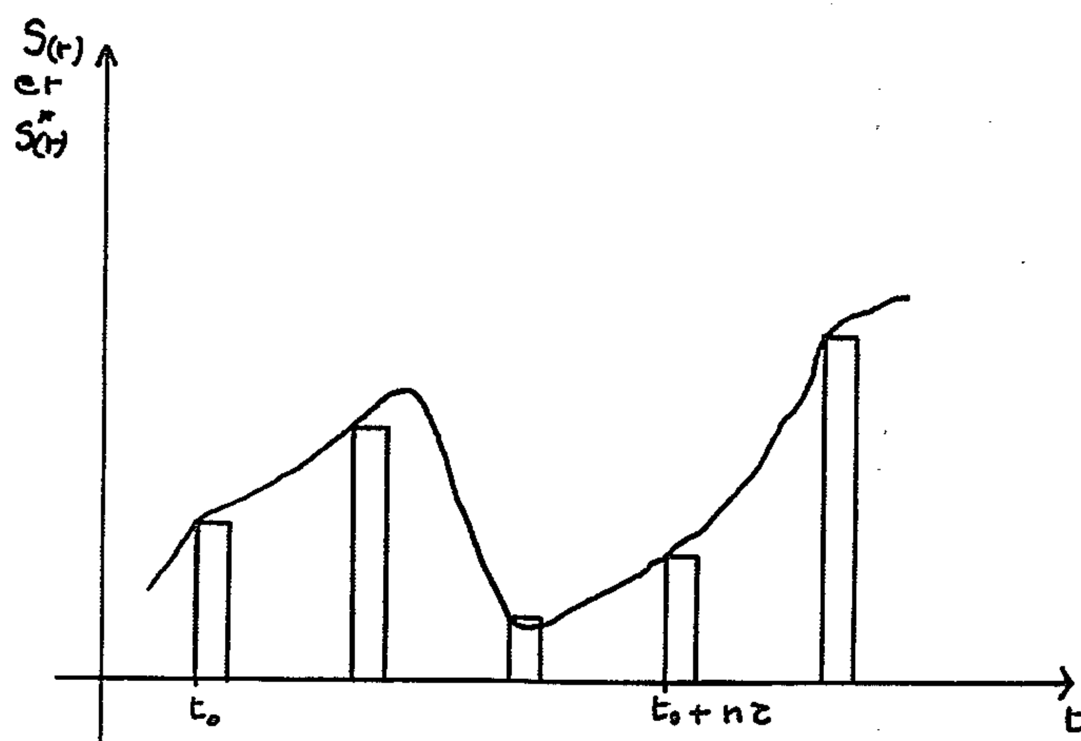


Fig. 1.

La quantification remplace $S(t)$ par $\hat{S}(t)$ et l'on a

$$\Pr[\hat{S}(t) = nq] = \int_{nq}^{(n+1)q} p(s)\,ds.$$

Supposons le signal de longueur T et appelons Δt_{in} un intervalle de temps pendant lequel $nq < S < (n+1)q$. S'il y a k intervalles de temps de cette sorte, on écrira :

$$\Pr[\hat{S}(t) = nq] = \Pr[nq < \dot{S} < (n+1)q] = \sum_{i=1}^{k} \frac{\Delta t_{in}}{T}.$$

Le signal quantifié est ensuite échantillonné, soit m_n le nombre d'échantillons de hauteur nq. Comme il y a en tout $N = T/\tau$ échantillons sur la durée T du signal, nous déduisons

$$\Pr_1[\hat{S} = nq] = \frac{m_n}{N}.$$

Le nombre d'échantillons qu'on peut prélever dans un intervalle de temps Δt_{in} commençant à t_{in} et se terminant à t'_{in} a pour expression

$$m_{in} = \mathrm{Ent}\left(\frac{t'_{in} - t_0}{\tau}\right) - \mathrm{Ent}\left(\frac{t_{in} - t_0}{\tau}\right)$$

et

$$m_n = \sum_i \left[\mathrm{Ent}\frac{t'_{in} - t_0}{\tau} - \mathrm{Ent}\frac{t_{in} - t_0}{\tau}\right],$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\frac{t'_{in} - t_{in}}{\tau} - 1 < \mathrm{Ent}\frac{t'_{in} - t_0}{\tau} - \mathrm{Ent}\frac{t_{in} - t_0}{\tau} < \frac{t'_{in} - t_{in}}{\tau} + 1,$$

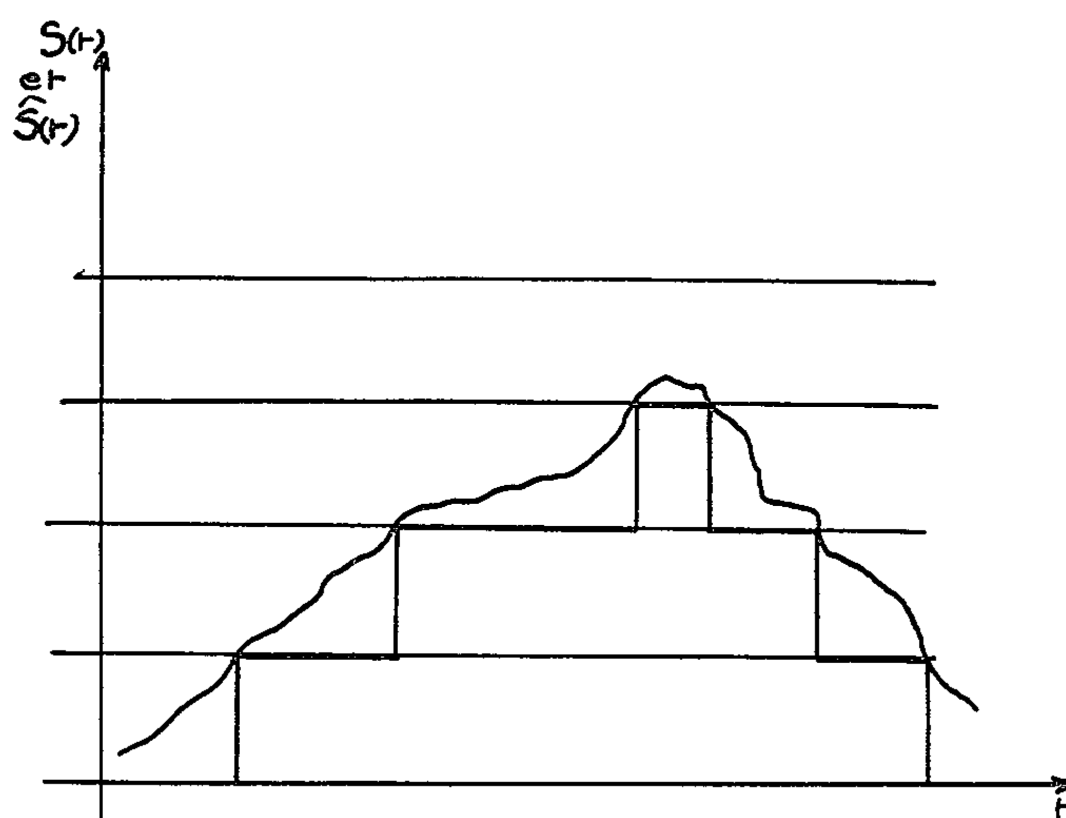


Fig. 2.

d'où

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{\Delta t_{in}}{T} - \frac{k}{N} < \frac{m_n}{N} < \sum_{i=1}^{k} \frac{\Delta t_{in}}{T} + \frac{k}{N}.$$

Ainsi, si nous désirons que m_n/N représente aussi bien que possible la probabilité pour que $\hat{S} = nq$, il faut que k/N soit aussi petit que possible. Le problème revient donc à évaluer k.

Évaluation de k. — Pour cela, définissons Δt_n moyen tel que si $\sum_{i=1}^{k} \Delta t_{in}$ est le temps que S passe entre nq et $(n + 1) q$ en k intervalles de temps

$$\Delta t_n = \sum_i \frac{\Delta t_{in}}{k} \qquad \text{et} \qquad \sum_i \Delta t_{in} = \Pr(\hat{S} = nq)\,T,$$

$$\frac{k}{N} = \frac{\Pr(\hat{S} = nq)}{\Delta t_n}\,\frac{T}{N} = \frac{\Pr(\hat{S} = nq)\,\tau}{\Delta t_n}$$

et cette quantité doit être inférieure à une quantité λ aussi petite que possible. Si $a = \lambda/\Pr$ est l'erreur relative sur la probabilité que $\hat{S} = nq$,

nous avons

$$\frac{\tau}{\Delta t_n} < a.$$

Nous pouvons estimer Δt_n comme le temps mis par le signal pour passer de nq à $(n+1)\,q$ pour la valeur moyenne de $|dS/dt|$. Or

$$E\left\{\frac{dS(t)}{dt}\,\frac{dS(t-\theta)}{dt}\right\} = -\frac{d^2C}{d\theta^2},$$

C (θ) étant la fonction de corrélation du signal

$$E\left\{\left(\frac{dS}{dt}\right)^2\right\} = -\left.\frac{d^2C}{d\theta^2}\right|_{\theta=0}.$$

Si $\gamma(\nu)$ est la densité spectrale énergétique de $S(t)$, supposée limitée à la fréquence W :

$$C(\theta) = \int_{-W}^{+W} \gamma(\nu)\, e^{2\pi j\nu\theta}\, d\nu,$$

$$-\frac{d^2C}{d\theta^2} = \int_{-W}^{+W} 4\pi^2\nu^2\gamma(\nu)\, e^{2\pi j\nu\theta}\, d\nu,$$

$$-\left.\frac{d^2C}{d\theta^2}\right|_{\theta=0} = 4\pi^2\int_{-W}^{+W} \nu^2\gamma(\nu)\, d\nu.$$

Intégrons par partie en appelant $F(\nu)$ la primitive impaire de $\gamma(\nu)$ [$\gamma(\nu)$ est paire].

$$-\left.\frac{d^2C}{d\theta^2}\right|_{\theta=0} = 4\pi^2 w^2[F(W) - F(-W)] - 8\pi^2\int_{-W}^{+W} \nu\, F(\nu)\, d\nu.$$

Comme $\sigma^2 = C(0) = \int_{-W}^{+W} \gamma(\nu)\, d\nu = F(W) - F(-W)$,

$$E\left\{\left(\frac{dS}{dt}\right)^2\right\} < 4\pi^2\sigma^2 W^2.$$

Ainsi $2\pi\sigma W$ étant la valeur maximale de la dérivée, il en résulte que $(\Delta t_n)^{-1} < q/2\pi\sigma W$, d'où nous tirons la relation entre σ, q et τ

$$\boxed{\frac{q}{\sigma} > \frac{2\pi W\tau}{a}.}$$

Conclusion. — Le pas de quantification et celui d'échantillonnage ne peuvent donc être choisis de façon totalement arbitraire. Diminuer q n'apporte rien de nouveau sur la connaissance des propriétés statistiques du signal si l'on ne diminue pas conjointement le pas d'échantillonnage, la relation ci-dessus devant être satisfaite.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(*Institut de Physique Nucléaire,*
43, boulevard Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.)

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante avec débit d'apport : influence de la hauteur de chute (orifice) et de la perte de charge.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

Méthode graphique pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'un débit d'apport et d'un récepteur constitué par un simple orifice.

Nous supposons d'une part le seuil déversant horizontal, de cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique et de longueur pratiquement infinie et d'autre part que le débit absorbé par le récepteur en régime permanent sous la charge H_0 est $Q_0 = FV_0 = FU_0 = fW_0$, compte tenu d'un débit d'apport Q_a.

L'influence de la hauteur de chute sur le débit de l'orifice se traduit par la relation suivante entre grandeurs relatives :

$$u = 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0}(1 - v_a)^2,$$

avec

$$u = \frac{U}{U_0}, \qquad z = \frac{Z}{Z_*}, \qquad p_0 = \frac{P_0}{Z_*}, \qquad v_a = w_a = \frac{Q_a}{Q_0}, \qquad h_0 = \frac{H_0}{Z_*}.$$

Dans ces conditions on a

$$\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} = \frac{v}{2h_0},$$

et les équations générales s'écrivent quand l'orifice est ouvert

$$v\frac{dv}{dz} + \frac{v}{2h_0} + z \pm p = 0,$$

$$w = v - v_a + 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p}{2h_0}(1 - v_a)^2,$$

$$p = p_0 w^2 = p_0\left[v - v_a + 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0}(1 - v_a)^2\right]^2.$$

1. A l'instant initial l'orifice est fermé et le déversement s'achève. On a, w étant négatif,

$$v\frac{dv}{dz} + z - p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{z - p}{v},$$

$$w = v - v_a, \qquad p = p_0 w^2 = p_0(v - v_a)^2,$$

avec les conditions initiales :

$$z = a, \qquad w = -v_a, \qquad v = 0, \qquad p = p_0 v_a^2, \qquad \frac{dv}{dz} = \infty.$$

La courbe part du point $A_0(a, 0)$ de l'axe oz avec une tangente verticale et un rayon de courbure $\rho_0 = |z - p| = |a - p_0 v_a^2|$.

On trace sur le graphique les paraboles P et — P d'équations :

$$z = \pm p_0 (v - v_a)^2,$$

a'_0 centre de courbure en A_0 est le point où P coupe l'axe oz (*fig.* 1).

La normale MN en un point quelconque M s'obtient en rappelant horizontalement M sur la parabole P puis, verticalement, le point obtenu sur l'axe oz en N.

Fig. 1.

On construit la courbe (z, v) de proche en proche jusqu'au point $A_1 (z_1, v_1)$, où elle coupe P et où la tangente est horizontale puisqu'on a

$$z_1 = p_1, \qquad \left(\frac{dv}{dz}\right)_1 = 0.$$

Les valeurs absolues de v et w sont maximales à l'instant t_1 correspondant à l'instant auquel on ouvre l'orifice.

2. Les équations deviennent :

$$v\frac{dv}{dz} + \frac{v}{2h_0} + z - p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{\frac{v}{2h_0} + z - p}{v},$$

$$w = v - v_a + 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0}(1 - v_a)^2,$$

$$p = p_0 w^2 = p_0\left[v - v_a + 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0}(1 - v_a)^2\right]^2.$$

Le point de fonctionnement (*fig.* 1) saute de A_1 en A'_1 de coordonnées :

$$z'_1 = z_1, \qquad v'_1 = v_1 - 1 - \frac{z_1}{2h_0} - \frac{p_0}{2h_0}(1 - v_a)^2.$$

En ce point A'_1 la tangente de pente $-(1/2\,h_0)$ est parallèle à la droite Δ d'équation :

$$v = v_a - 1 - \frac{z}{2\,h_0} - \frac{p_0}{2\,h_0}(1 - v_a)^2,$$

la normale étant elle-même parallèle à la droite Δ' d'équation $v = 2\,h_0\,z$.

Le rayon de courbure en A'_1 a pour valeur

$$\rho'_1 = \frac{|v'_1|}{8\,h_0^3}[4\,h_0^2 + 1]^{\frac{3}{2}}.$$

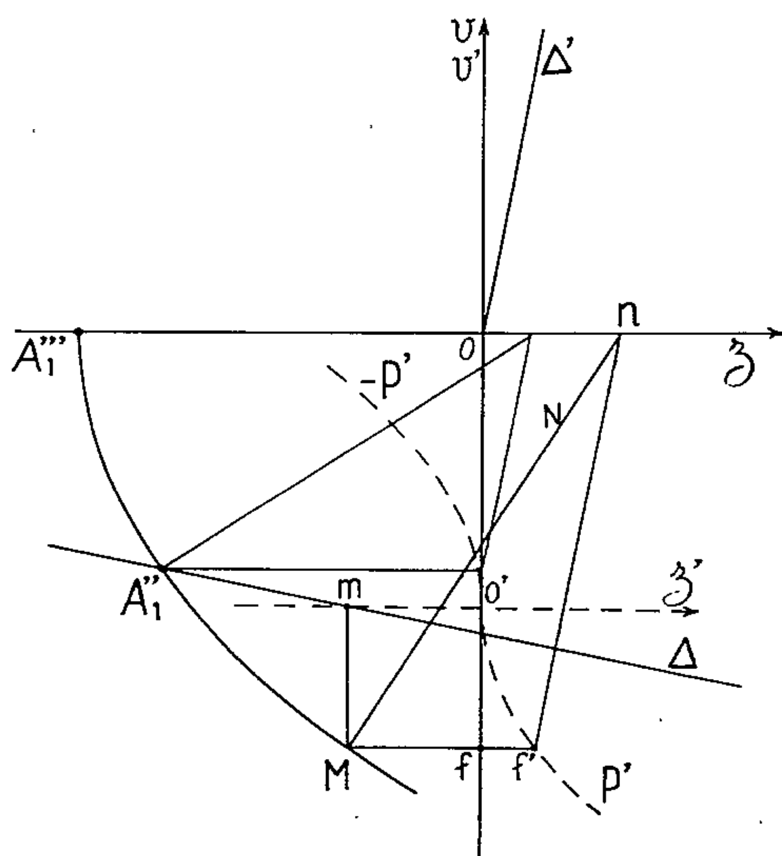


Fig. 2.

La normale Mn en un point M situé à gauche de A'_1, avec $w < 0$, se construit de la façon suivante (*fig.* 2) :

— sur un calque, on trace deux axes rectangulaires $z'\,O'\,v'$ et les paraboles P′ et — P′ d'équations

$$z' = \pm\, p_0\, v'^2\,;$$

— on rappelle verticalement M en m sur Δ, et l'on a $\overline{mM} = w$;

— on superpose le calque au graphique de telle sorte que ov et ov' coïncident et que l'axe $o'z'$ passe par m;

— l'horizontale de M coupe ov en f, P′ en f' et l'on a $ff' = p$;

— par f' on mène $f'n$ parallèle à Δ' jusqu'à son intersection n avec oz;

— la normale en M est la droite Mn.

En A''_1 où la courbe (z, v) coupe la droite Δ (*fig.* 2) on a $w = 0$.

L'équation des forces vives devient au-delà de A''_1 :

$$v\frac{dv}{dz} + z + p + \frac{v}{2\,h_0} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{\dfrac{v}{2\,h_0} + z + p}{v}.$$

La construction de la normale en M utilise alors la parabole — P′ du calque et la longueur $ff' = p$ est portée à gauche de f.

La courbe (z, v) coupe l'axe oz en A_1''' avec une tangente verticale, puis v passe par un maximum.

Le maximum de w correspond à l'instant t_2 où l'on a

$$\frac{dw}{dz} = \frac{dv}{dz} + \frac{1}{2h_0} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{1}{2h_0}.$$

Au point A_2 correspondant, la tangente est parallèle à Δ; nous appelons z_2, v_2 les coordonnées de ce point.

3. A l'instant t_2 on ferme instantanément l'orifice et les équations deviennent :

$$v\frac{dv}{dz} + z + p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{z+p}{v},$$

$$w = v - v_a, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 (v - v_a)^2.$$

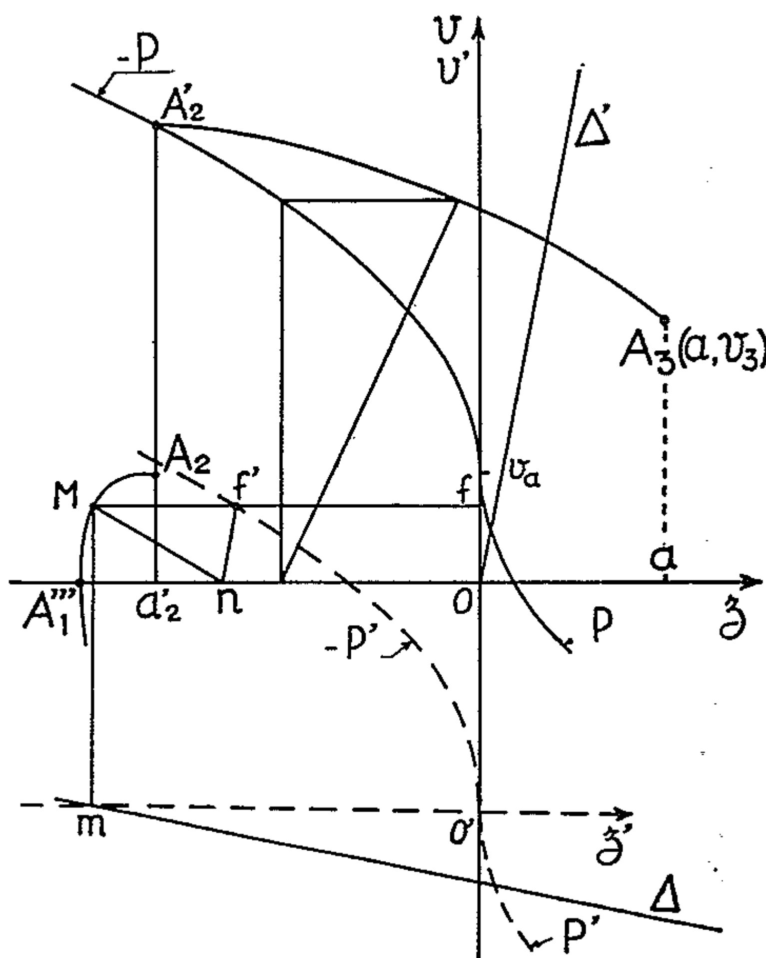


Fig. 3.

Le point de fonctionnement saute en A_2' de coordonnées

$$z_2' = z_2, \qquad v_2' = v_2 + 1 + \frac{z_2}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0}(1 - v_a)^2.$$

En A_2' on a

$$z_2' = -p_2',$$

de telle sorte que ce point se trouve sur la parabole $-P$ (*fig.* 3 et 4).

On a en ce point

$$\left(\frac{dv}{dz}\right)_2' = 0, \qquad \rho_2' = v_2'.$$

En A_2' la tangente est horizontale et le centre de courbure se confond avec la projection a_2' de A_2' sur l'axe oz.

La fin de la courbe (z, v) est obtenue à l'aide de la parabole $-P$ et aboutit au point $A_3(a, v_3)$ correspondant à l'instant t_3 où le plan d'eau atteint le seuil du déversoir.

Le débit qui débouche du canal d'amenée à cet instant t_3 a pour valeur

$$Q_3 = fW_3 = v_3 Q_0.$$

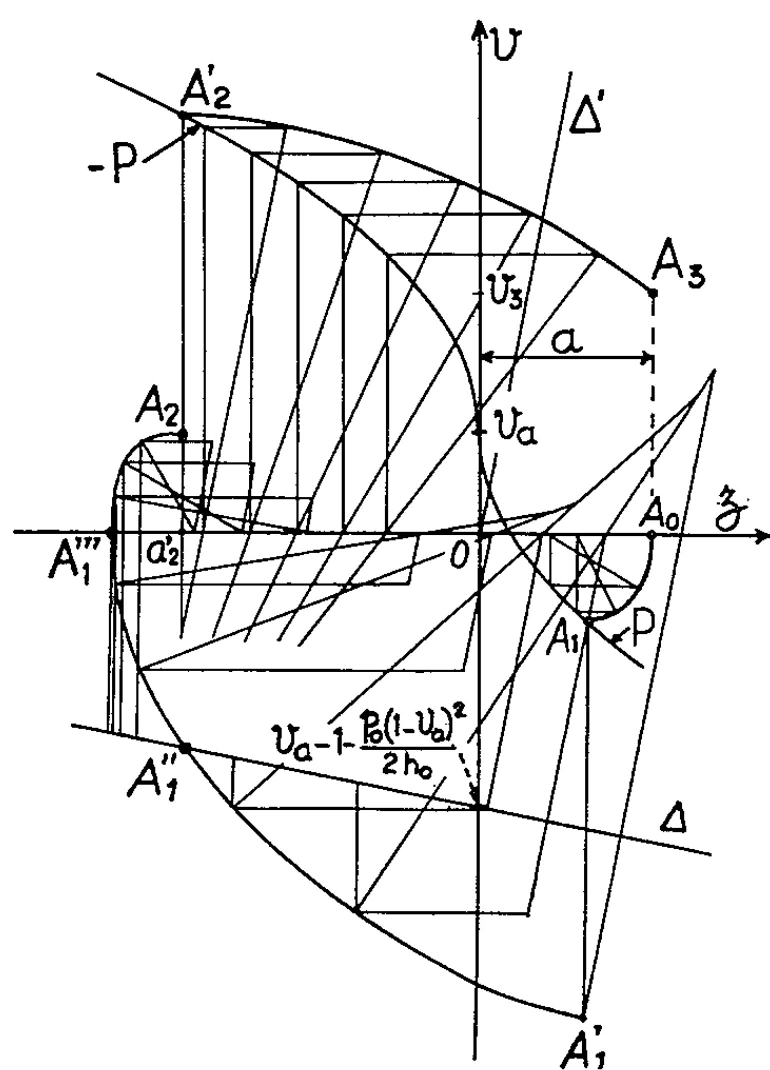


Fig. 4.

4. Le débit Q_3 étant connu, le volume déversé est entièrement déterminé par les résultats que nous avons mis en évidence dans un travail antérieur ([1]).

En pratique le problème qui nous intéresse ne se pose que si l'on a

$$Q_a < Q_r, \qquad \text{avec} \quad Q_r = Q_0 \sqrt{\frac{A}{P_0}}.$$

Cette condition étant supposée remplie, la durée totale de déversement θ et le volume total déversé Ω_d sont donnés par les formules suivantes :

$$\theta = \frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}} \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{Q_3}{Q_r} + \frac{1}{2} \operatorname{Log} \frac{Q_r + Q_a}{Q_r - Q_a} \right],$$

$$\Omega_d = \frac{fLW_0^2}{2gP_0} \operatorname{Log} \left[\frac{(Q_r^2 + Q_3^2)\,(Q_r^2 - Q_a^2)}{Q_r^4} \right] + Q_a \theta.$$

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur un système de Van der Pol en régime forcé : hypothèses spatiales des oscillations combinées.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsque la fréquence du générateur sinusoïdal excitant un système de Van der Pol est voisine de la fréquence propre du système en régime libre, on montre la possibilité d'existence des oscillations combinées. Ces dernières résultent d'une superposition linéaire des oscillations libres avec les oscillations forcées pour lesquelles on conserve la définition analytique classique, de sorte qu'elles présentent un déphasage par rapport aux oscillations libres. Le problème est alors à trois dimensions.

1. *Hypothèses spatiales des oscillations combinées.* — Cette interprétation des oscillations combinées dans l'espace constitue en fait la véritable extension des résultats classiques des oscillations forcées. A partir du système initial de Van der Pol (phase du générateur nulle), si l'on suppose une solution de la forme

$$u = x(t)\cos\omega t + y(t)\sin\omega t + z(t)\cos\omega_0 t$$

avec les mêmes hypothèses simplificatrices et la même définition des paramètres que dans la Note précédente, on obtient le système dynamique suivant :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dz}{Z} = \beta\, dt;$$

$$X = -(x + 2Q_0\Delta y) + \frac{\lambda}{4}x(x^2 + y^2 + 2z^2),$$

$$Y = 2Q_0\Delta x - y + \frac{\lambda}{4}y(x^2 + y^2 + 2z^2) + I_0,$$

$$Z = z\left[\frac{\lambda}{4}(2x^2 + 2y^2 + z^2) - 1\right].$$

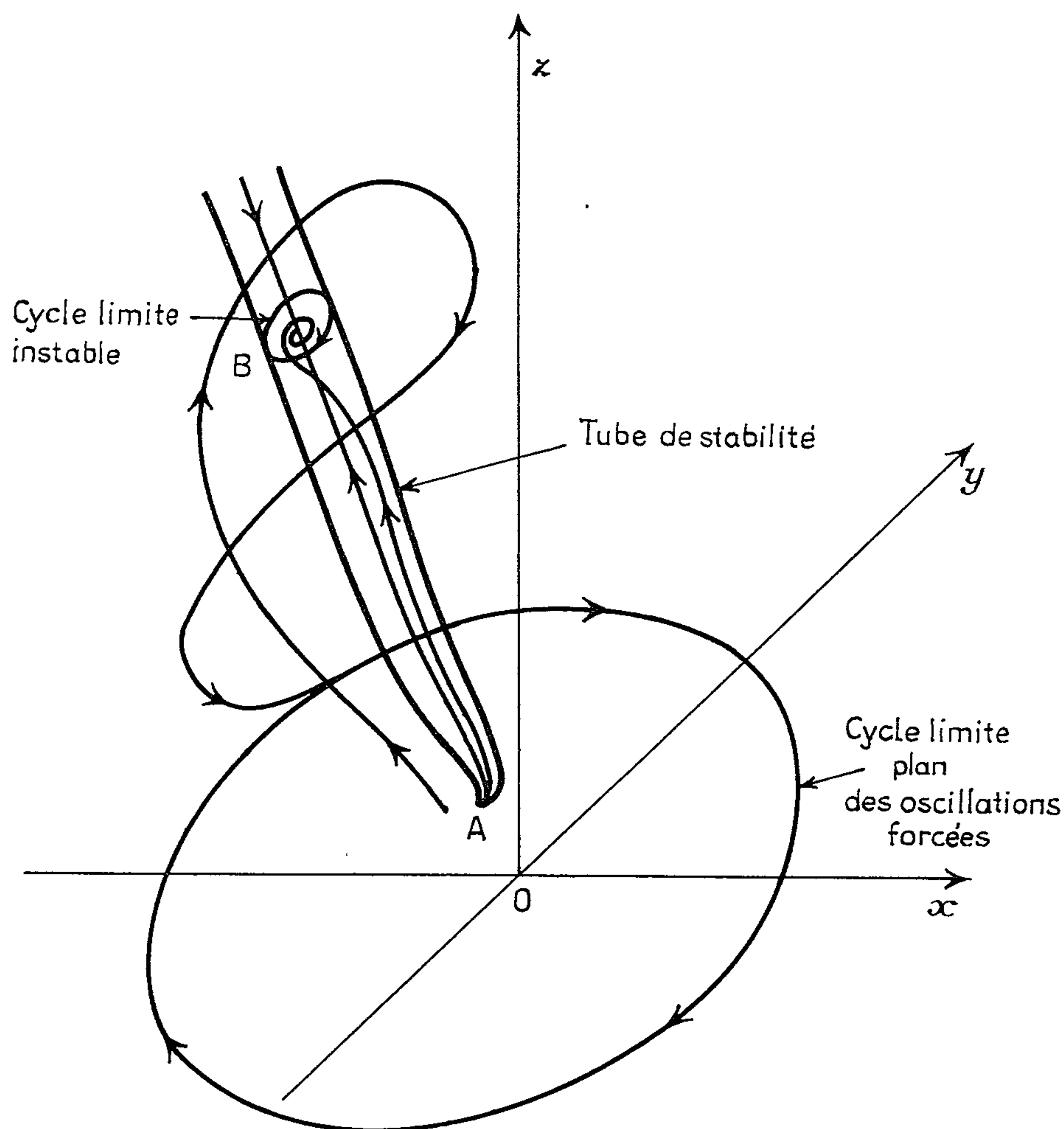
On remarque que les points singuliers sont répartis sur le plan xy d'une part, et sur l'ellipsoïde (E) $2x^2 + 2y^2 + z^2 = 4/\lambda$ d'autre part. Les courbes intégrales planes des oscillations forcées seules restent ainsi valables, du moins dans la plupart des cas. Mais toute perturbation si faible soit-elle apportée à z pour un point situé à l'intérieur du cercle de centre l'origine, de rayon $\sqrt{2}$ tend à lui faire quitter le plan xy, car dz/dt est positif dans le domaine intérieur à (E); et, par suite, les oscillations libres tendent à se superposer aux oscillations forcées pour engendrer des oscillations combinées.

Suivant les conditions initiales (M_0) deux phénomènes peuvent se passer :

— ou bien M_0 est intérieur à un tube de stabilité, et alors il existe réellement un *point singulier attractif* sur (E) vers lequel tend asymptotiquement M à partir de M_0 : on conclut dans ce cas à la stabilité des oscil-

lations combinées sous la forme d'un battement linéaire tel qu'il a été défini dans la deuxième partie de la Note précédente;

— ou bien M_0 est extérieur à ce tube de stabilité, et après un régime transitoire complètement différent de celui envisagé dans la première partie, M tend en général vers un cycle limite, ou un autre point singulier



attractif du plan xy; on en conclut dans ce deuxième cas, l'existence exclusive des oscillations forcées en régime permanent : le battement est ici non linéaire.

On peut reprendre la disposition et la nature des points singuliers dans ce cas spatial en se reportant au plan d'Andronov auquel on superpose un axe des z' tel que

$$z' = \frac{\lambda}{4} z^2.$$

On montre aisément que tous les points singuliers sont répartis sur le plan $z' = 0$ pour les oscillations forcées, et sur le plan $2y' + z' = 1$ pour les oscillations combinées. On peut aussi effectuer une discussion complète

de la nature spatiale des points singuliers en utilisant une classification que nous avons définie dans un précédent travail [1]. Nous ne reproduirons pas ici ces calculs, guère plus compliqués que dans le cas du plan, mais beaucoup plus longs. Mais nous pouvons donner les résultats d'une analyse complète du cas numérique qui a été précédemment utilisé pour $x' = 0{,}7$ et $K^2 = 4/27$, et qui est illustré sur la figure 1.

2. *Étude d'un cas numérique.* — On a pour cet exemple un point singulier A (cooordonnées : $-0{,}44$, $+0{,}56$, 0) qui est un nœud-foyer instable, car les paramètres [1] déterminant sa nature ont pour valeurs :

$$\zeta = -0{,}772, \qquad \Sigma = -4{,}04, \qquad \Phi = 0{,}40.$$

La nappe focale est — cela est évident par symétrie — le plan des xy et la direction propre réelle est verticale.

Le deuxième point singulier B (coordonnées : $-1{,}08$, $-0{,}14$, $+1{,}26$) est au contraire un nœud-foyer stable. Les paramètres ont pour valeurs :

$$\zeta = 0{,}349, \qquad \Sigma = 0{,}050, \qquad \Phi = 5{,}241$$

(on remarque que la faiblesse de Σ dénote la proximité d'une zone d'instabilité). L'étude analytique des directions propres rattachées à ce point B montre l'existence d'une nappe focale dont la normale à son plan tangent en B a pour composantes (3,14, $-1{,}03$, $-2{,}63$) tandis que la direction propre réelle a pour composantes (1, 0,642, $-1{,}905$).

Le tracé des courbes intégrales met en évidence l'existence d'un tube de stabilité, dont il a été question précédemment, et qu'on peut voir sur la figure 1.

Ce tube a été volontairement grossi sur la figure pour la compréhension qualitative de la solution; en fait, pour l'exemple numérique choisi, ce tube est de dimensions « capillaires ».

Les courbes intégrales à l'intérieur du tube tendent vers le foyer attractif B asymptotiquement à la nappe focale. On remarque d'ailleurs la présence d'un cycle limite *instable* résultant de la section du tube avec la nappe focale, pratiquement réduite à son plan tangent pour cet exemple numérique. Tandis que les courbes intégrales extérieures au tube tendent asymptotiquement vers le cycle limite des oscillations forcées du plan xy.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) L. SIDERIADES, *Revue S. F. M.*, n° 30, 1959, p. 29.

(*Faculté des Sciences et Centre de Recherches physiques, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Variation de la vitesse du son dans les roches et les sables soumis à des contraintes élevées.* Note (*) de MM. **Pierre Habib**, **Gérard Vouille** et **Pierre Audibert**, présentée par M. Albert Caquot.

La célérité d'une onde sonore dans une roche sous contrainte dépend essentiellement de la pression s'exerçant sur le plan de l'onde. Cette dépendance est attribuée à la fermeture des fissures dont la direction est voisine de ce plan.

La célérité des ondes longitudinales a été mesurée dans un appareil triaxial sur des éprouvettes de roches soumises à des pressions élevées. La célérité augmente considérablement sous charge et les variations sont, pour partie réversibles.

Lorsque l'éprouvette est ramenée à la pression atmosphérique on trouve des vitesses plus grandes ou plus petites que la célérité initiale : ce résultat avait déjà été signalé dans une Note antérieure. Il est lié aux modifications de la fissuration de la matière, modification qui est mise en évidence par exemple par l'observation de lames minces taillées dans les échantillons.

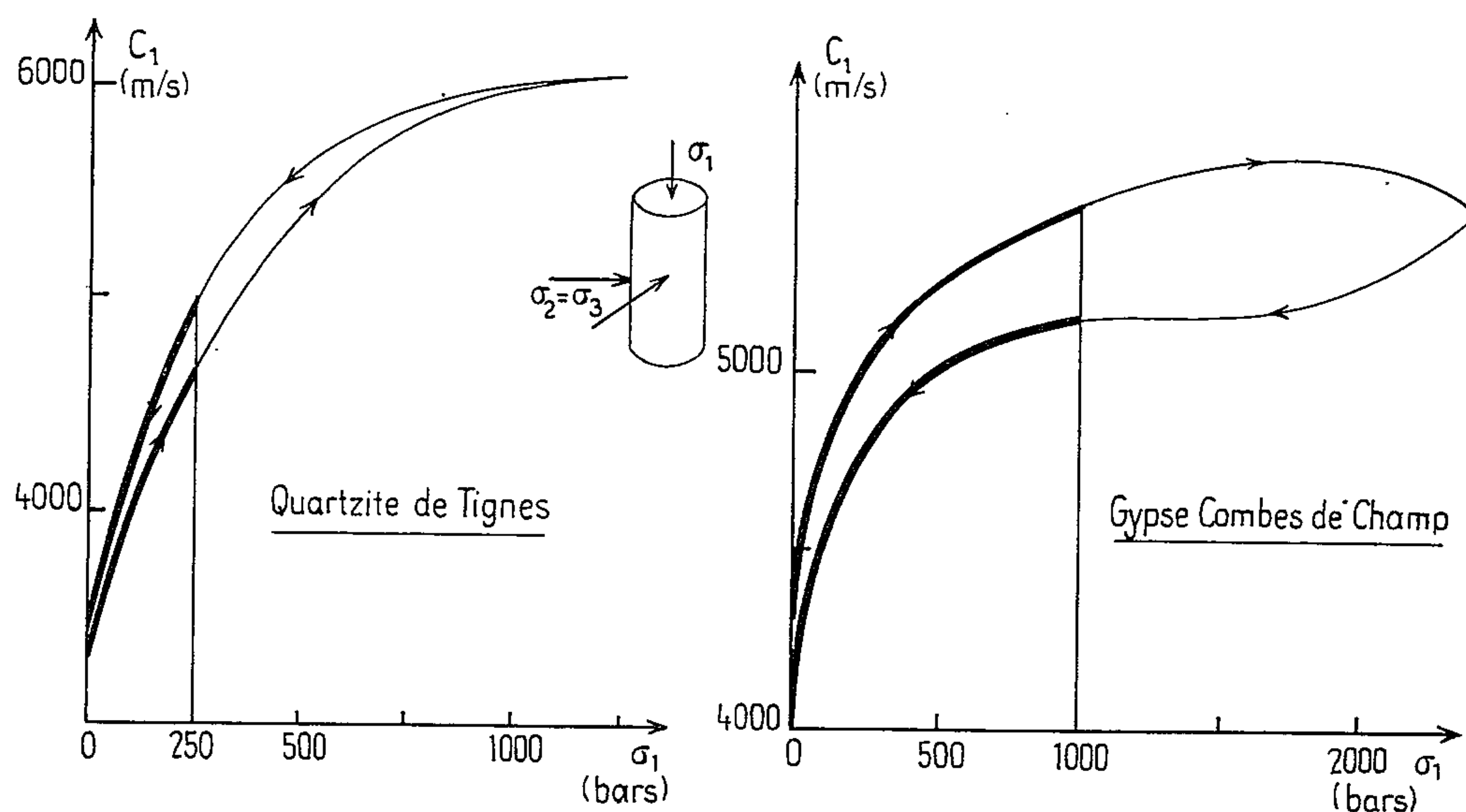


Fig. 1. — Variation de la célérité des ondes longitudinales en fonction de σ_1 pour des variations de la pression hydrostatique (en trait fort) et des variations du déviateur (en trait fin).

La figure 1 indique des résultats typiques obtenus avec différents matériaux. Les variations de célérité sont considérables; elles ne peuvent s'expliquer correctement par des modifications des coefficients d'élasticité ou de la densité. Elles nous paraissent liées au serrage des fissures microscopiques qui existent dans les roches. C'est-à-dire que la variation de la

célérité doit être exprimée en fonction de la contrainte qui s'exerce dans la direction de la propagation de l'onde longitudinale. C'est ce qui a été fait sur la figure 1. On constate que la pente des courbes est continue lorsque après avoir appliqué une pression hydrostatique (en trait fort sur la figure) on applique un déviateur (en trait fin sur la figure), ce qui ne serait évidemment pas le cas si les variations de célérités étaient présentées en fonction de la contrainte moyenne.

On obtient un résultat identique, avec des contraintes évidemment plus faibles, pour des matériaux pulvérulents, c'est-à-dire pour un corps tel que chaque grain est séparé de ses voisins par des fissures orientées

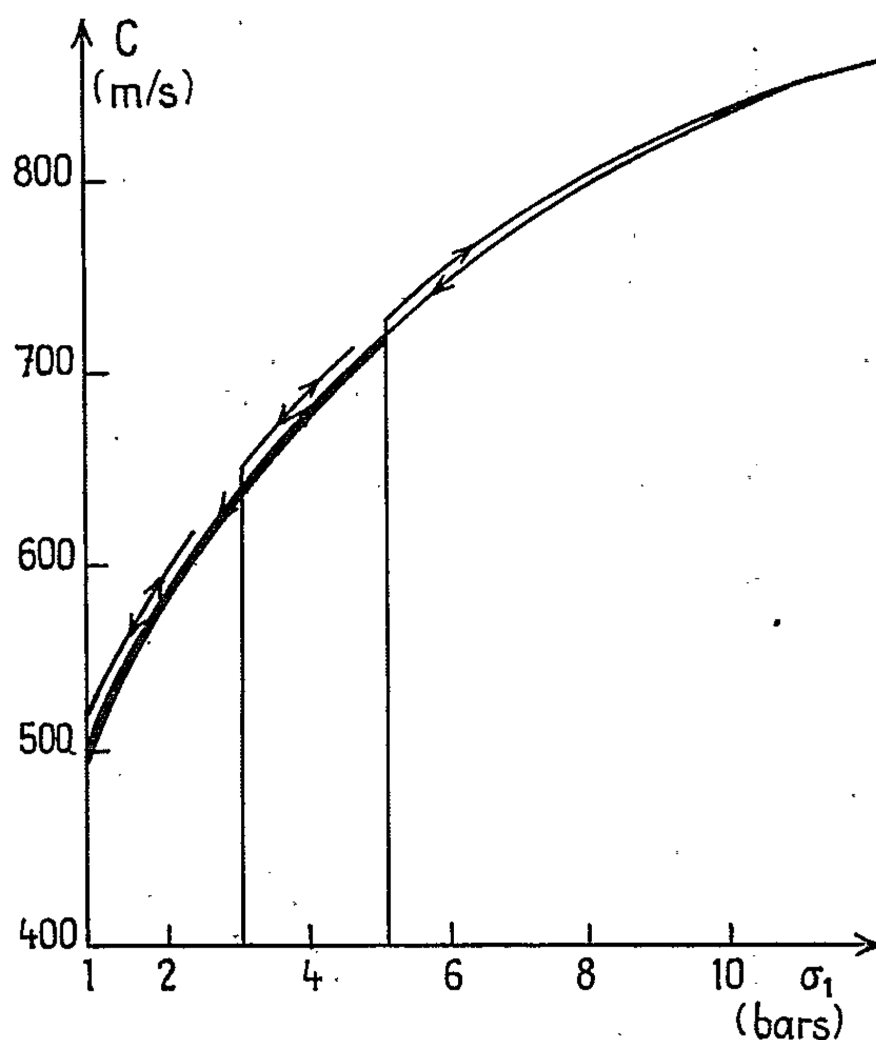


Fig. 2. — Variation de la célérité des ondes longitudinales dans un sable (pression hydrostatique et déviateur).

au hasard. La célérité des ondes longitudinales varie du simple au double pour des contraintes variant de 1 à 15 bars dans la direction de propagation (*fig.* 2).

Enfin, si l'on admet que la fissuration initiale d'une roche est isotrope, puisque la célérité est à peu près la même dans les différentes directions, le serrage des fissures doit la rendre anisotrope pour la propagation des ondes sonores. C'est bien ce qu'on constate sur la figure 3 où ont été présentés les résultats obtenus au cours d'un essai de compression simple sur le quartzite de Tignes. On a mesuré, en fonction de la contrainte la célérité des ondes longitudinales se propageant parallèlement et perpendiculairement à la direction de la charge ainsi que la célérité de l'onde transversale se propageant perpendiculairement à la direction de la charge

lorsque la direction de la vibration est perpendiculaire à la direction de la charge ou au contraire lui est parallèle (c'est-à-dire pour cette dernière perpendiculaire aux fissures les plus serrées pour la compression).

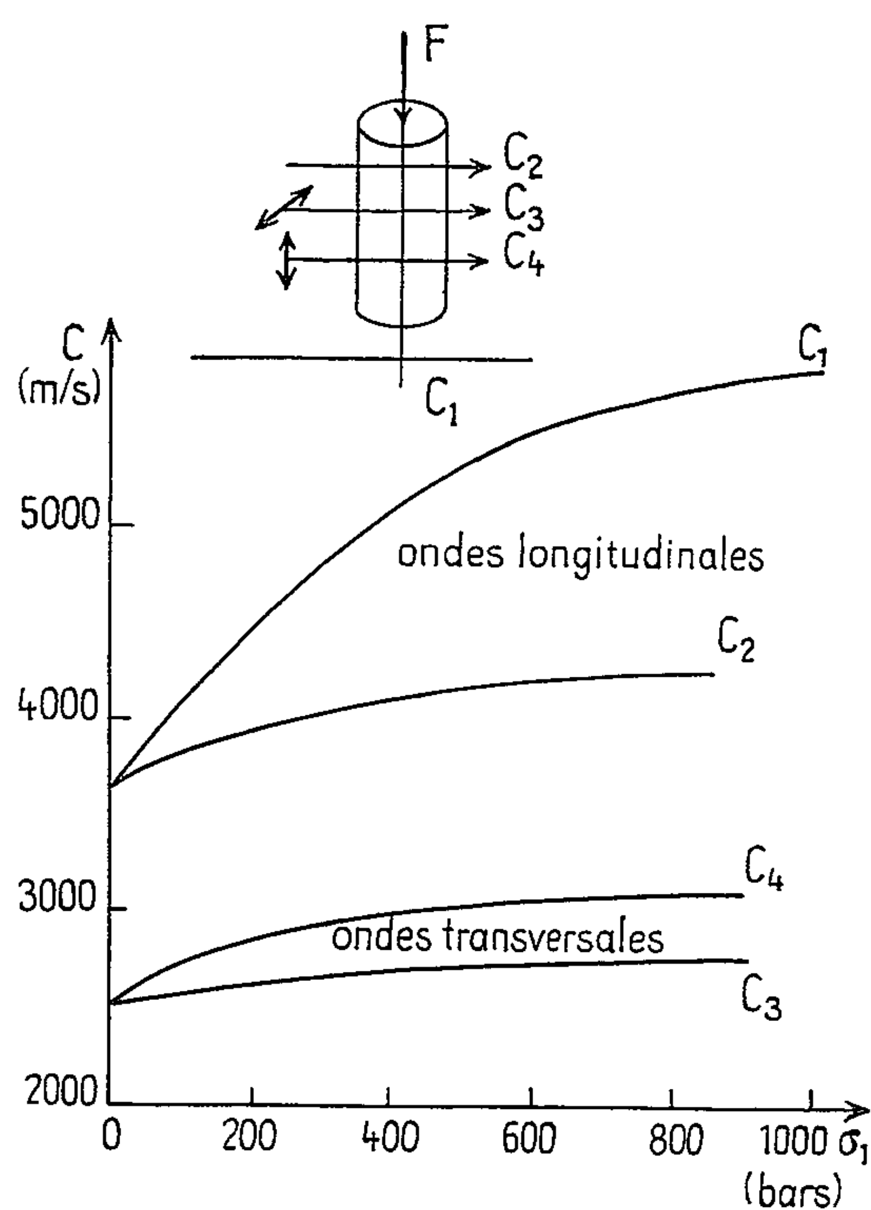


Fig. 3. — Variation de la célérité des ondes longitudinales et des ondes transversales au cours d'un essai de compression simple.

On constate que la première et la quatrième célérité sont très affectées par la contrainte de compression simple alors que la deuxième et la troisième le sont beaucoup moins.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur une relation entre le calcul des variations et la programmation dynamique.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre que pour les processus continus la programmation dynamique ne sort pas du cadre du calcul des variations classique. Lorsqu'un problème variationnel a été réduit à un problème aux limites, associé à l'équation de Hamilton-Jacobi, la programmation dynamique fournit seulement une méthode discrétisée permettant de résoudre ce problème aux limites.

Considérons un processus physique dont le critère de performance est décrit par la fonctionnelle réelle

$$\text{(1)} \qquad I(y) = \int_{x_0}^{x_1} F(x, y, y')\, dx, \qquad y(x_0) = y_0, \qquad y(x_1) = y_1.$$

Soit C_0 l'espace des fonctions $y(x)$ bornées et continues par morceaux dans le domaine physiquement admissible $G(x, y)$ qui contient les points (x_0, y_0) et (x_1, y_1), et soit C_{10} l'espace des $y(x)$ dont les dérivées premières existent dans G et appartiennent à C_0. Supposons qu'il faille trouver une fonction $y = \bar{y}(x) \in C_{10}$ ou $\in C_0$ telle que

$$\text{(2)} \qquad I(\bar{y}) = \min_{y} I(y),$$

où $\min_{y}$ désigne un minimum absolu par rapport à toute fonction $y(x)$ admissible. La minimisation (2) s'effectue donc sur les minimums locaux ainsi que sur la limite inférieure de (1).

Soit $(x, y) \in G$ un point situé sur la solution $y = \bar{y}(x)$ reliant (x_0, y_0) et (x_1, y_1), et soit $S(x, y)$ une solution particulière de l'équation de Hamilton-Jacobi :

$$\text{(3)} \qquad u + H(x, y, v) = 0, \qquad u = \frac{\partial S}{\partial x}, \qquad v = \frac{\partial S}{\partial y},$$

associée à (1), (2). Ajoutons à (3) les conditions aux limites

$$\text{(4)} \qquad S(x, y) = 0 \quad \text{sur} \quad g(x, y) = 0, \qquad g(x_1, y_1) = 0,$$

où $g(x, y) = 0$ est une courbe continue et différentiable dans G. Si pour un choix concret de $g(x, y) = 0$ la solution particulière $S(x, y)$ vérifie (3) et (4), désignons-la par $S(x, y, g)$. Dans une Note précédente [1] nous avons montré que si l'on dispose d'un ensemble convenable des fonctions $S(x, y, g)$, alors la solution de (1), (2) peut s'écrire :

$$\text{(5)} \qquad I(\bar{y}) = \min_{g} S(x_0, y_0, g),$$

où l'opération $\min_{g}$ s'effectue de la même façon que l'opération $\min_{y}$ dans (2). Puisque (5) utilise une seule courbe caractéristique de (3), on peut remplacer

le problème aux limites (3), (4), (5) par le problème aux limites plus simple :

$$(6)\qquad \frac{dy}{dx}=\frac{\partial H}{\partial v},\qquad \frac{dS}{dx}=u+v\frac{\partial H}{\partial v},\qquad \frac{du}{dx}=-\frac{\partial H}{\partial x},\qquad \frac{dv}{dx}=-\frac{\partial H}{\partial y},$$

$$(7)\qquad y(x_1)=y_1,\qquad S(x_1)=0,\qquad u(x_1)=u_1,\qquad v(x_1)=v_1.$$

Les constantes u_1, v_1 sont déterminées par

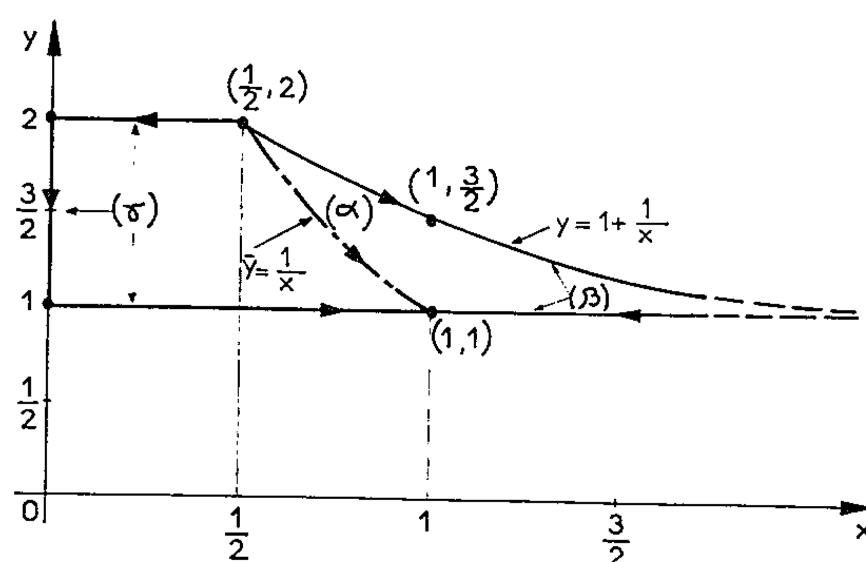
$$(8)\qquad S(x_0)=\min_{u_1} S(x_0, u_1),\qquad u_1+H(x_1, y_1, v_1)=0,$$

où $S(x, u_1)$ est une solution de (6), (7) pour un choix concret de u_1.

Nous avons également montré ([1]) qu'en général (5) ne fixe pas la solution de (1), (2) d'une façon unique. Pour obtenir l'unicité, il faut restreindre davantage les fonctions admissibles $y(x)$ et il faut spécifier le sens dans lequel doit être interprétée l'intégrale dans (1). Avant d'aborder la comparaison avec la programmation dynamique, illustrons la non-unicité possible au moyen de l'exemple : $F(x, y, y')=x^2y'^2$, $x_0=1/2$, $y_0=2$, $x_1=1$, $y_1=1$.

Nous avons montré ([2]) que (3) devient dans ce cas, $4x^2u=v^2$. $x_0\leftarrow x\leftarrow x_1$.

On peut vérifier facilement que compte tenu de (3), (4), (5), le problème (1), (2) admet trois solutions distinctes [$\bar{y}(x)$, courbes α, β, γ de la figure]. On obtient donc, respectivement : $S(x, y)=x(1-x)^{-1}(y-1)^2$, $I(\bar{y})=1$, $S(x, y)=x(y-1)^2$, $I(\bar{y})=1/4$ et $S(x, y)\equiv 0$, $I(\bar{y})=0$.



Extrémales de (1), $F=x^2y'^2$.

Si la solution $\bar{y}(x)$ de (1), (2) doit être une fonction uniforme de x, dans l'intervalle $1/2\leqq x\leqq 1$, la courbe α est la seule solution possible. Dans le cas où $\bar{y}(x)$ peut être une fonction non uniforme de x, on obtient l'extrémale β si la non-uniformité est permise pour $x>1$, et l'extrémale γ si la non-uniformité est permise pour $x<1/2$. L'intégrale (1) doit être interprétée, soit comme une intégrale curviligne, soit comme une intégrale de Riemann particulière, que nous avons définie dans ([1]). Notons que les extrémales β et γ se déduisent facilement de $S(x, y)=x(1-x)^{-1}(y-1)^2$ lorsqu'on prend en considération le fait que les droites $x=0$ et $y=1$ sont situées sur la courbe $S(x, y)=0$ et que l'extrémale $\bar{y}(x)$ est nécessairement composée des segments constants ou hyperboliques ([2]).

Examinons maintenant en quoi la programmation dynamique enrichit les possibilités offertes par (3), (4), (5). Rappelons d'abord que la programmation dynamique ne peut être utilisée que si la fonctionnelle $I(y)$ admet la propriété de l'additivité locale, c'est-à-dire, si la réunion de deux segments extrémaux constitue également un segment extrémal. L'additivité locale, appelée par Bellman le « principe d'optimalité » [*voir* par exemple ([3])] a lieu pour les fonctionnelles de la forme (1), mais elle n'a pas lieu en général, comme on peut vérifier sur l'exemple :

$$(10)\quad I(y) = \left[\int_{x_0}^{x_1} F(x, y, y')\,dx\right]^a \left[\int_{x_0}^{x_1} G(x, y, y')\,dx\right]^b, \quad y(x_0) = y_0, \quad y(x_1) = y_1,$$

où a, b sont des constantes réelles telles que (1) n'est pas équivalent. Or, on peut associer à (10) une équation de la forme (3) sans aucune difficulté de principe.

L'additivité locale ayant lieu pour (1), on peut recourir à ce que Bellman appelle [*voir* par exemple ([3])] le « principe of invariant imbedding ». Ce principe dit que, $I(\bar{y})$ étant une fonction de x_0, y_0, x_1, y_1, on peut évidemment écrire $I(\bar{y}) = f(x_0, y_0)$ lorsque x_1 et y_1 ont des valeurs fixes et

$$(11)\quad \begin{cases} f(x, y) = \int_{x}^{x_1} F(\xi, y(\xi), y'(\xi))\,d\xi, \\ y(x_0) = y_0, \quad y(x_1) = y_1, \; x_0 \leqq x < x_1. \end{cases}$$

Divisant l'intervalle $x_0 \leqq x \leqq x_1$ en n sous-intervalles on peut convertir le problème (1), (2), en invoquant l'additivité locale, en un problème discrétisé qui comporte n décisions successives (n-stage décision process). Pour la dernière décision on obtient alors l'équation fonctionnelle

$$(12)\quad f(x_0, y_0) = \min_{y'} \left[\int_{x_0}^{x_0+\Delta} F(x, y, y')\,dx + f(x_0+\Delta, y(x_0+\Delta))\right], \qquad f(x_1, y_1) = 0,$$

où $0 < \Delta \leqq x_1 - x_0$, et $f(x_0 + \Delta, y(x_0 + \Delta))$ est une fonction connue, représentant les résultats des décisions déjà effectuées. En pratique $f(x_0 + \Delta, y(x_0 + \Delta))$ n'est connue que par l'intermédiaire d'un certain nombre des valeurs numériques tabulées.

La dernière décision, représentée par (12), est prise de telle façon que le dernier morceau de l'extrémale $\bar{y}(x)$ passe par le point (x_0, y_0) et que $f(x_0, y_0)$ prenne la plus petite valeur possible.

Bellman a montré [*voir* par exemple ([3])] que pour $\Delta \to 0$ l'équation (12) se réduit « formellement » aux deux équations partielles

$$(13)\qquad F_{y'} + \frac{\partial f}{\partial y} = 0, \qquad F + \frac{\partial f}{\partial x} + y' \frac{\partial f}{\partial y} = 0.$$

Éliminant y' de (13), ou ce qui est la même chose, utilisant la transformation

$$(14)\qquad v = F_{y'}, \qquad H(x, u, -v) = F(x, y, y') - vy',$$

on obtient l'équation de Hamilton-Jacobi :

$$(15)\qquad \frac{\partial f}{\partial x} + \mathrm{H}\left(x, y, \frac{\partial f}{\partial y}\right) = 0, \qquad x_0 \leftarrow x \rightarrow x_1.$$

Comparant (15) à (3) et (12) à (4), (5) on constate que la programmation dynamique ne constitue qu'une version discrétisée particulière de (3), (4), (5). Cette version discrétisée n'est valable que si $\mathrm{I}(y)$ admet l'additivité locale et $\bar{y}(x)$ est une fonction uniforme de x.

Si l'on fait abstraction d'un formalisme différent de celui utilisé dans le calcul des variations classique, on peut conclure que l'idée nouvelle apportée par la programmation dynamique consiste dans une exploration systématique, rendue possible par l'existence des machines numériques rapides, des extrémales $y(x)$ et des « transversales » $\mathrm{S}(x, y) = \mathrm{Cte}$ admissibles. Les formes de $y(x)$ et $\mathrm{S}(x, y)$ essentiellement incompatibles avec (12) peuvent être rejetées à mesure que le calcul progresse. Les contraintes imposées sur $y(x)$ et $\mathrm{S}(x, y)$ facilitent la recherche de $\bar{y}(x)$ et $\mathrm{S}(x_0, y_0)$ chaque fois que ces contraintes diminuent l'étendue de l'exploration nécessaire.

Or, tous les avantages de la programmation dynamique sont préservés lorsqu'au lieu de (12) on considère (3), (4), (5). Puisque les ensembles $\mathrm{S}(x, y, g)$ ou $\mathrm{S}(x, u_1)$ ne sont pas fixés par la forme de (5) ou (8), contrairement à « l'ensemble » $f(x_0 + \Delta, y(x_0 + \Delta))$ dans (12), on peut effectuer l'exploration de telle façon que $\mathrm{S}(x, y, g)$ et $\mathrm{S}(x, u_1)$ forment des suites minimales ayant comme limite $\mathrm{I}(\bar{y})$. Une diminution des calculs résulte d'un choix convenable de ces suites minimales.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) I. Gumowski, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3279.

(2) I. Gumowski, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1096.

(3) R. E. Bellman et S. E. Dreyfus, *Applied Dynamic Programming*, Princeton, 1962, chap. 5.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Université Laval, Québec, Canada.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Vérification d'une hypothèse concernant les radiosources du type* 3 C 273. Note (*) de MM. **Marin Kalinkov** et **Lubomic Sadowsky**, présentée par M. André Lallemand.

Vérification statistique de l'hypothèse selon laquelle les sources de l'énergie produites des radiosources du type 3 *C* 273 sont des étoiles qui explosent comme des supernovæ. Les observations de l'éclat de 3 C 273 permettent d'obtenir le nombre N des étoiles qui explosent par jour, $0{,}5 < N < 1$.

Il existe plusieurs variantes de l'hypothèse selon laquelle la nature des radiosources du type 3C 273 pourrait s'expliquer par l'explosion de supernovæ ou du moins d'objets libérant une énergie de l'ordre de grandeur d'une supernova.

Burbidge [1] a supposé que pour la densité stellaire énorme dans les noyaux des puissantes radiosources extra-galactiques un mécanisme de déclenchement provoque l'explosion d'étoiles comme des supernovæ. Selon Woltjer [2], la dépense d'énergie des radiosources du type 3C273 peut s'expliquer en admettant une collision stellaire accompagnée d'une libération d'énergie de l'ordre de grandeur d'une supernova. Selon [2] (en particulier la discussion de Hoyle), le nombre des collisions est de 10^3 par année. Les collisions stellaires libérant une énergie de 2.10^{49} erg ont été considérées par Ulam et Walden [3]. Le travail de Field [4] est plus détaillé. Cet auteur a étudié le caractère statistique des variations d'éclat de 3C48. Il estime que 100 supernovæ font explosion annuellement.

On peut effectuer une évaluation statistique de l'hypothèse considérée, selon laquelle les sources d'énergie des radiosources représentent en fait des objets qui libèrent une énergie de l'ordre de grandeur d'une supernova.

Admettons que pendant un intervalle de temps Δt, N supernova explosent en moyenne. Leur nombre suit dans les différents intervalles de temps une distribution de Poisson. Pour une valeur définie de N on peut aisément obtenir les probabilités correspondantes de réalisation dans un intervalle de temps donné de $N-k$ ($k=1, 2, \ldots, N$) et $N+k$ ($k=0, 1, \ldots$) explosions

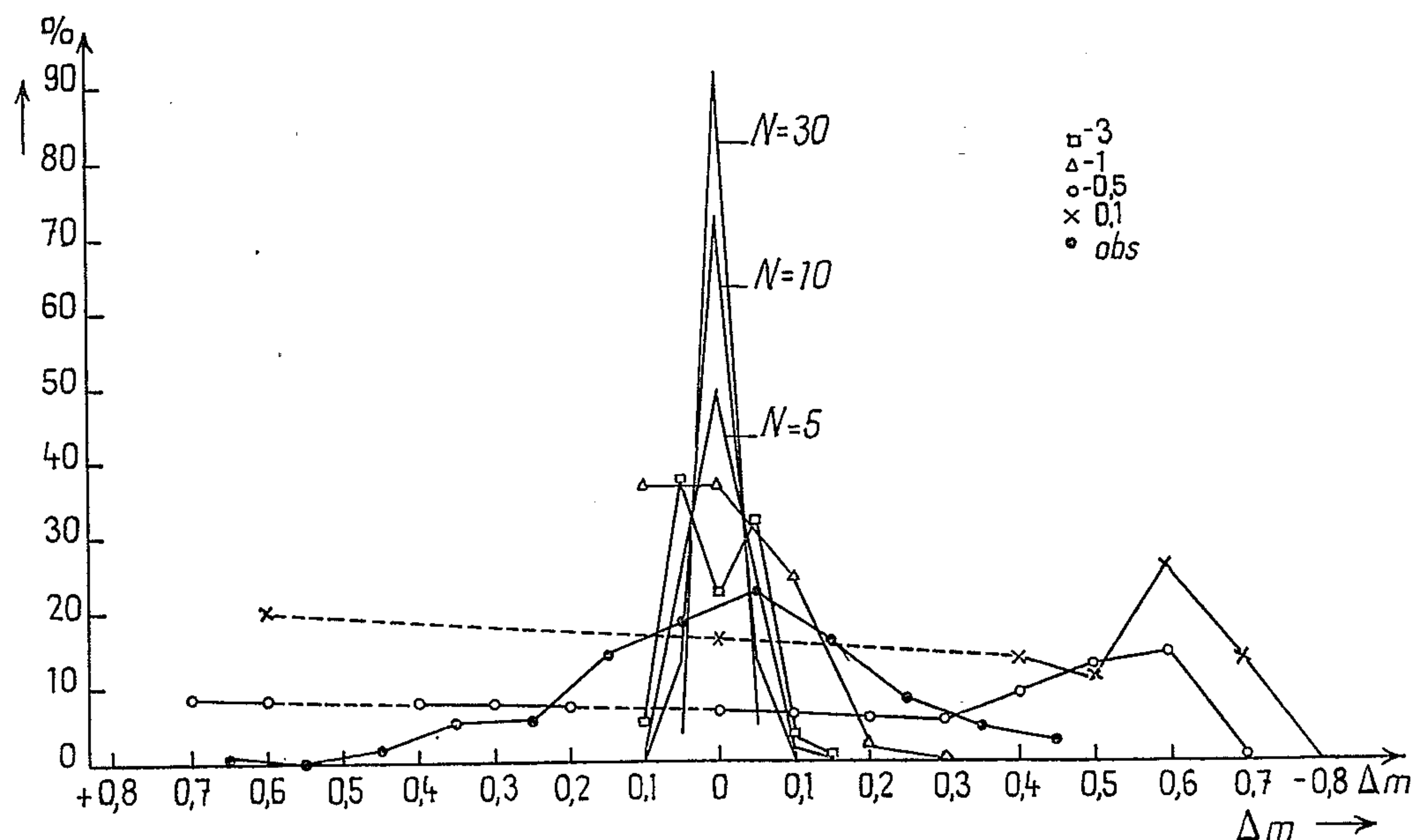
$$p(x) = \frac{e^{-N} N^x}{x!} \qquad (x = 0, 1, 2, \ldots). \tag{1}$$

D'autre part, si l'on admet une courbe quelconque d'étalonnage des supernovæ après l'explosion, on peut trouver l'émission moyenne de l'objet dont l'énergie produite est obtenue lors de l'explosion de la supernova. Par conséquent, si dans l'intervalle de temps Δt il y a $N \pm k$ ($k \neq 0$) et non pas N explosions on peut déterminer la variation correspondante par rapport à l'éclat moyen.

Nous avons admis le modèle suivant de variation de l'éclat des supernovæ. La supernova acquiert instantanément un éclat maximal et au

cours des trois premières minutes après le maximum la diminution de l'éclat est de $+0,1$ mg par jour. Pour les 5 mn suivantes la variation est de $+0,02$ mg par jour. Nous considérons ainsi la supernova jusqu'au 280e jour après son explosion. Dans ses grandes lignes notre modèle est en accord avec les observations de supernovæ (1er type) ([5]), ainsi qu'avec d'autres observations.

Considérons le cas stationnaire de N étoiles dans l'intervalle Δt ($\Delta t = 1$ jour). Si nous admettons que la courbe de l'éclat moyen est représentée par la somme des éclats des étoiles ayant fait explosion au moment



précédant immédiatement l'explosion de la suivante, nous pourrons écrire pour l'éclat moyen :

$$\mathcal{J}_0^{(N)} = A\left(\sum_{\nu=1}^{30\,N} \rho^{-\frac{0,1}{N}\nu} + \rho^{-3}\sum_{\mu=1}^{250\,N} \rho^{-\frac{0,02}{N}\mu}\right), \tag{2}$$

où A est l'éclat véritable d'une supernova à son maximum et $\log\rho = 0,4$.

Les hypothèses fondamentales que nous proposons de vérifier sont $N = 30$, 10, 5, 3, 1, 0,5 et 0,1 étoiles par jour. Pour une valeur donnée de N on peut, après avoir calculé l'éclat moyen, trouver l'éclat pour les cas où $N \pm k$ étoiles exploseraient. En dernière analyse nous déterminerons la variation correspondante de l'éclat exprimée en magnitude stellaire, mesurée à partir de l'éclat moyen. On a donné pour les valeurs $N \pm k$ des tables de probabilités suivant ([1]). Pour $N = 0,5$ et 0,1 étoile par jour nous avons calculé au moyen de la fonction Π les $p(x)$ correspondantes qui sont normalisées à l'unité.

La figure reproduit les résultats définitifs pour les écarts d'éclat exprimés en magnitude stellaire, de l'éclat moyen pour les différentes hypothèses.

Il est clair que les écarts doivent être les plus faibles pour N = 30 et les plus grands pour N = 0,1 étoiles par jour. Cette même figure nous donne la possibilité de trouver au moyen des données d'observation l'hypothèse la plus convaincante. Par suite des variations importantes de Δm pour N = 0,5 et 0,1 certains points de ces courbes peuvent ne pas être reliés (ainsi que nous l'avons fait sur la figure avec un pointillé); les probabilités intermédiaires ne sont cependant pas égales à zéro. On peut obtenir des valeurs discrètes plus proches si l'on effectue les calculs pour $p(x)$ pour N = 0,5 et 0,1 par tranches de Δm inférieures à 0,1 mg.

Nous avons utilisé les observations de 3 C 273 publiées dans [6], [7], [8]. On trouve dans [6] les observations de Smith et Hoffleit. La comparaison entre les systèmes photométriques indique qu'il n'y a aucune différence importante. Malheureusement les observations de [9] diffèrent fortement par le système photométrique utilisé. Nous ne pouvons également mettre à profit les observations photoélectriques précises de [10]. Le nombre total des observations utilisées est de 291.

La courbe définitive de fréquence est rattachée à $\Delta m = 0$ (la valeur moyenne des observations est de $\overline{m} = 12,60$ mg). On voit que la courbe d'observation est disposée entre les courbes des hypothèses N = 1 et N = 0,5. Les fréquences correspondantes à gauche et à droite de $\Delta m = 0$, pour les observations et pour N = 0,1, 0,5, 1, 3 et 10 sont consignées au tableau I. Les fréquences observées sont disposées entre N = 0,5 et N = 1.

TABLEAU I.

N.	$\Delta m > 0$.	$\Delta m < 0$.
0,1	27,9 %	72,1 %
0,5	42,9	57,1
Obs.	46,1	53,9
1	55,2	44,8
3	53,5	46,5
10	49,7	50,3

Conclusions et remarques. — 1. Si l'énergie de 3C 273 est produite par l'explosion d'étoiles comme des supernovæ, nous aurons : 0,5 étoile par jour < N < 1 étoile par jour. En tenant compte du fait que la dépense d'énergie des radiosources est de 10^{45} erg/s < E < 10^{46} erg/s l'énergie d'une explosion doit être de $\sim 5,8.10^{50}$ erg. Cette énergie correspond à un ordre de grandeur près à l'énergie libérée lors de l'explosion d'une supernova. Selon Field [4], N = 100 étoiles par année, ce qui constitue un nombre proche de nos résultats.

2. Au cours de notre analyse nous avons supposé : *a.* que les supernovæ acquièrent instantanément un éclat maximal et *b* que l'éclat moyen est l'éclat dans le cas stationnaire au moment précédant l'explosion de la supernova suivante. En réalité lorsque les conditions *a* et *b* ne sont pas

remplies les courbes théoriques de la figure doivent être resserrées autour de $\Delta m = 0$. Ceci ne modifie en rien l'évaluation définitive de N.

3. Certaines des valeurs d'observation pour la magnitude stellaire de 3C 273 que nous avons utilisées représentent des moyennes de quelques déterminations. Leur influence sur la courbe d'observation de la figure ne modifie pas l'évaluation de N.

(*) Séance du 26 avril 1965.
(1) G. R. Burbidge, *Nature* (Londres), 190, 1962, p. 1053.
(2) L. Woltjer, *Nature* (Londres), 201, 1964, p. 803.
(3) S. M. Ulam et W. E. Walden, *Nature* (Londres), 201, 1964, p. 1202.
(4) G. B. Field, *Nature* (Londres), 202, 1964, p. 786; *Astrophys. J.*, 140, 1964, p. 1434.
(5) W. Baade et F. Zwicky, *Astrophys. J.*, 88, 1938, p. 411.
(6) E. H. Geyer, *Z. f. A.*, 60, 1964, p. 112.
(7) V. P. Zessevitch, *Étoiles variables* (en russe), 14, 1963 (1964), p. 424.
(8) M. E. Kipermann, *Étoiles variables* (en russe), 14, 1963 (1964), p. 425.
(9) A. S. Sharov et Y. N. Efremov, *Soviétique Astron. J.* (en russe), 40, 1963, p. 950.
(10) A. Sandage, *Astrophys. J.*, 139, 1964, p. 416.

(*Astronomical Section,*
Bulgarian Academy of Sciences, Sofia.)

SÉLÉNOGRAPHIE. — *L'altération des propriétés polarimétriques du sol lunaire par l'action des protons solaires.* Note (*) de MM. **Audouin Dollfus** et **John E. Geake**, présentée par M. André Lallemand.

Les caractères photométriques et polarimétriques du sol lunaire peuvent être modifiés par le bombardement protonique produit par le vent solaire. Certaines substances minérales en poudre acquièrent sous un bombardement protonique des propriétés de polarisation presque identiques à celles du sol lunaire.

La lumière solaire renvoyée par la surface du sol de la Lune présente une certaine polarisation partielle dont la proportion varie avec l'angle de phase, l'éclat de la région lunaire ([1]), ainsi que le domaine spectral ([2]). L'examen polarimétrique de la « lumière cendrée » de la Lune donne en outre la dépolarisation donnée par le sol lunaire sur la lumière polarisée provenant de la Terre ([3]).

Ces propriétés s'interprètent à l'aide de mesures sur des substances minérales [([3]), ([4])]. Des critères très spécifiques caractérisent alors une surface poudreuse dont les grains de toutes dimensions s'enchevêtrent de façon complexe et sont constitués par un matériau très opaque, absorbant complètement la lumière sous l'épaisseur de quelques longueurs d'onde [([4]), ([5])].

Des cendres volcaniques et certaines laves broyées en poudre fine reproduisent de façon satisfaisante certaines des propriétés de polarisation du sol lunaire.

Cependant, d'autres matériaux retiennent l'attention, en raison des hypothèses diverses envisagées récemment sur la nature du sol lunaire. L'un d'entre nous a déjà examiné polarimétriquement des tectites d'Indochine, des échantillons prélevés dans le revêtement bréchiforme du Meteor Crater (Arizona), des obsidiennes rhyolitiques et basiques, des ignimbrites, de nombreux spécimens de météorites chondrites et achondrites.

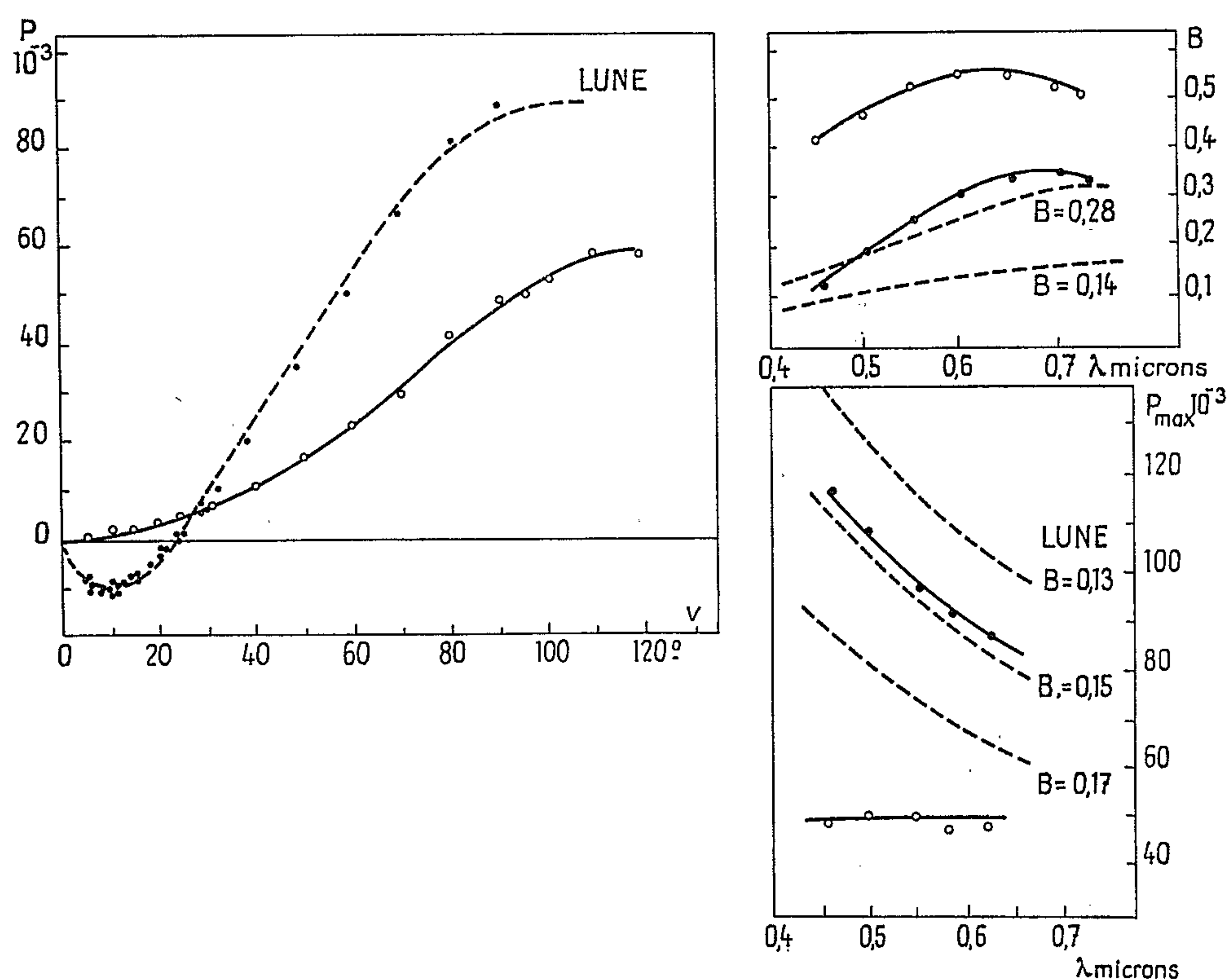
Ces substances donnent généralement des poudres plus claires que le sol lunaire et elles polarisent la lumière beaucoup plus faiblement. Leurs courbes de polarisation obtenues en portant la proportion de lumière polarisée mesurée :

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

en fonction de l'angle de phase V sont presque dépourvues de la branche négative qui caractérise la surface lunaire sous les angles de phase inférieurs à 23° (polarisation à 90° de la direction donnée par la réflection vitreuse).

Nous allons cependant montrer que ces substances ne doivent pas être rejetées pour la raison précédente comme constituants éventuels du sol lunaire.

La surface lunaire est, en effet, soumise au bombardement par les protons provenant du Soleil. B. Hapke ([6]), G. Wehrner etc. ([8]) et d'autres ont montré que beaucoup de minéraux en poudre s'assombrissent lorsqu'ils sont soumis à un bombardement protonique intense ou prolongé; leurs couleurs sont changées ainsi que la polarisation de leur lumière. Plus particulièrement, selon B. Hapke ([7]), les propriétés de certaines poudres claires se rapprochent alors de celles de la surface lunaire.



Météorite achondrite à enstatite (Khor Temiki) pulvérisé.

------- Courbes mesurées sur la Lune;

○ Mesures sur l'échantillon pulvérisé de météorite;

● Mesures sur l'échantillon noirci par un flux de protons pendant 8 h sous 60 keV et 2.10^{-6} A/cm².

Pour le vérifier avec toute la sensibilité de nos polarimètres, nous avons irradié en juillet 1964 des échantillons de météorites pulvérisées sous la machine à bombardement protonique réalisée par l'un d'entre nous à Manchester ([9]). La densité des courants était de 2.10^{-6} A/cm² sous 60 keV.

Un échantillon de météorite achondrite à enstatite tombée le 8 avril 1932 à Khor-Temiki, réduit en poudre, donnait initialement une courbe de polarisation P(V), ainsi que des polarisations maximales $P_{max}(\lambda)$ et des pouvoirs réflecteurs B(λ) pour différentes longueurs d'onde (représentées

par des cercles sur les figures) très différentes de celles des régions lunaires (représentées par des tirets).

Après 8 h de bombardement protonique correspondant à l'exposition au vent solaire pendant une faible période cosmogonique seulement (par exemple de l'ordre de 10^5 années), l'échantillon était fortement assombri. Les mesures polarimétriques et photométriques relevées sont représentées par des points sur la figure. Les proportions de lumière polarisée mesurées dans le jaune deviennent semblables à celles des régions lunaires de pouvoir réflecteur 0,145, sous tous les angles de vision et avec la précision de 1/1000e. La variation de la polarisation maximale avec la longueur d'onde entre 0,45 et 0,63 μ devient également semblable à celle de la Lune. Le pouvoir réflecteur diminue dans le bleu comme pour la Lune, bien que les valeurs restent encore trop élevées, dans un rapport de 2 environ

En conclusion, l'étude polarimétrique de la lumière lunaire a déjà permis d'identifier la structure physique superficielle du sol de la Lune à une poudre de grains absorbants; le caractère absorbant des grains peut provenir au moins en partie du résultat de l'action du vent solaire. Pour préciser la composition minéralogique par le procédé polarimétrique, il faudra prendre en considération de telles altérations, qui peuvent modifier les poudres apparemment trop claires et leur donner les propriétés du sol lunaire.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) B. LYOT, *Ann. Obs. Paris*, 8, fasc. n° 1, 1929.
(2) T. GEHRELS et T. M. TESKA, *Appl. Optics*, 2, 1963, p. 67.
(3) A. DOLLFUS, *Ann. Astroph.*, 18, 1955, supplément; 19, 1956, p. 83.
(4) A. DOLLFUS, *The Solar System*, III. Planets and Satellites, chap. 9, G. P. Kuiper Univ. Chicago Press, 1961.
(5) A. DOLLFUS, *Physics and Astronomy of the Moon*, chap. 5, Z. Kopal, Academic Press, 1962.
(6) B. HAPKE, C. R. S. R. Report, n° 127, 1962, Cornell Univ., Ithaca, N. Y.
(7) B. HAPKE, *Ibid.*, n° 169, 1964.
(8) G. K. WEHRNER, C. E. KEN KNIGHT et D. ROSENBERG, *Planet Space Sc.*, 11, 1963, p. 1957.
(9) C. J. DERHAM et J. E. GEAKE, Univ. Manchester, Fac. Technology Technical, Note n° 2, U. S. A. F. contract AF 61 (052)-379.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Représentation de base d'un groupe non compact* [SU (2, 2)] *pour les symétries fortes.* Note (*) de M. **Ramon Prasad**, présentée par M. Louis de Broglie.

On représente généralement les symétries dite « internes » des particules élémentaires par des groupes compacts alors que les symétries dites « externes » sont représentées par le groupe non compact de Poincaré (ou Lorentz inhomogène).

On a toutefois récemment proposé l'idée (1) qu'il est possible d'unifier les symétries internes et externes au moyen d'une « algèbre de Lie unifiante ». Une telle algèbre est nécessairement non compacte puisqu'elle doit contenir le groupe de Poincaré.

Il a par ailleurs été prouvé (2) que l'algèbre de l'anneau de Dirac contient à la fois les algèbres de Lie de SU (3) et de SU (4). Toutefois, ces deux groupes sont compacts, ce qui entraîne qu'ils admettent seulement une unification triviale avec le groupe de Poincaré.

Avec l'aide des matrices de Pauli,

$$\theta_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\qquad \theta_2=\begin{pmatrix}0 & i\\ i & 0\end{pmatrix},\qquad \theta_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

on définit les générateurs de l'anneau de Dirac comme

$$(1)\qquad \gamma_i=\begin{pmatrix}0 & -i\theta_i\\ i\theta_i & 0\end{pmatrix}\quad \text{et}\quad \gamma_4=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

et les 15 matrices de l'algèbre de l'anneau de Dirac sont

$$(2)\qquad \gamma_\mu,\quad S_i=-\frac{i}{2}\varepsilon_{ijk}\gamma_j\gamma_k,\quad k_i=i\gamma_i\gamma_4,\quad \theta_\mu=i\gamma_\mu\gamma_5,\quad \gamma_5=\gamma_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3.$$

Les huit matrices de SU (3) peuvent être écrites comme les combinaisons linéaires

$$(3)\qquad \begin{cases} I_j=\frac{1}{\sqrt{2}}(S_j+k_j), & U_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_3+\theta_4), & U_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\theta_3-\gamma_4),\\ V_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_1+\theta_2), & V_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_1-\gamma_2), & Y=\frac{1}{\sqrt{2}}(V_3-U_3),\end{cases}$$

avec

$$U_3=-\frac{1}{\sqrt{2}}(k_3+\gamma_5),\qquad V_3=-\frac{1}{\sqrt{3}}(S_3-\gamma_5).$$

Si l'on effectue la transformation

$$(4)\qquad \gamma_i\rightarrow i\gamma_i,\qquad \gamma_4\rightarrow\gamma_4$$

sur (1), on trouve que l'anneau de Dirac donne une représentation de l'algèbre de Lie du groupe conforme, SU (2, 2) [3]

$$(5)\quad \begin{cases} J_{ij} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\begin{pmatrix}\theta_k & 0 \\ 0 & \theta_k\end{pmatrix}, \qquad J_{i4} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} i\theta_i & 0 \\ 0 & -i\theta_i\end{pmatrix}, \\ X_i = (p_i + q_i) = \begin{pmatrix} 0 & -\theta_i \\ -\theta_i & 0\end{pmatrix}, \quad X_4 = (p_4 + q_4) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0\end{pmatrix}, \\ Y_i = (p_i - q_i) = \begin{pmatrix} 0 & \theta_i \\ -\theta_i & 0\end{pmatrix}, \quad Y_4 = (p_4 - q_4) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0\end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i\end{pmatrix}. \end{cases}$$

Ces matrices satisfont les relations de commutation usuelles du groupe conforme

$$(6)\quad \begin{cases} [J_{\mu\nu}, J_{\rho\theta}] = i\{g_{\nu\rho}J_{\mu\theta} - g_{\nu\theta}J_{\mu\rho} - g_{\mu\rho}J_{\nu\theta} + g_{\mu\theta}J_{\nu\rho}\}, \\ [J_{\mu\nu}, p_\rho] = i\{g_{\nu\rho}p_\mu - g_{\nu\rho}p_\nu\}, \qquad [p_\mu, \rho_\nu] = 0, \\ [J_{\mu\nu}, q_\rho] = i\{g_{\nu\rho}q_\mu - g_{\mu\rho}q_\nu\}, \qquad [q_\rho, q_\theta] = 0, \\ [q_\mu, p_\nu] = 2i\{J_{\mu\nu} - g_{\mu\nu}S\}, \qquad [J_{\mu\nu}, S] = 0, \\ [S, p_\mu] = ip_\mu, \qquad [S', q_\mu] = -iq_\mu. \end{cases}$$

Il est bien connu que cette représentation de SU (2, 2) est aussi représentation de l'algèbre de Lie du groupe « de Lorentz » SO (4, 2); et, tout en contenant le groupe de Poincaré, ce groupe peut donner lieu à un spectre de masse discret, ce que ne peut pas le groupe de Poincaré tout seul.

C'est pourquoi la question se pose de savoir si le groupe conforme constitue l'unification désirée des groupes de symétrie externe et interne. On a, en fait, montré par des considérations générales de théorie des groupes que l'unification de l'algèbre de Lie de Poincaré avec celle du groupe non compact SU (2, 1) est l'algèbre de Lie du groupe conforme, leur intersection étant une algèbre nilpotente et non commutative d'ordre 3. Ce résultat peut encore être obtenu à l'aide d'un calcul analogue à celui donné ci-dessus, en faisant usage, cette fois, de matrices antihermitiennes aussi bien qu'hermitiennes.

Les matrices de SU (2, 1) peuvent s'obtenir à partir de celles de SU (3) [4] en effectuant la transformation

$$(7)\quad \begin{cases} I_j \Rightarrow I_j, \qquad U_1 \Rightarrow iU_1 = P_1, \qquad U_2 \Rightarrow iU_2 = P_2, \\ V_1 \Rightarrow iV_1 = Q_1, \qquad V_2 \Rightarrow iU_2 = Q_2, \qquad Y \Rightarrow Y. \end{cases}$$

En opérant sur les matrices de l'algèbre du groupe conforme à l'aide de la rotation

$$(8)\qquad \Gamma'_A = U^{-1}\Gamma_A U,$$

où

$$1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = U^{-1}U,$$

les combinaisons linéaires réelles

$$(9)\quad \left\{ \begin{array}{l} I_i = \varepsilon_{ijk} J'_{jk} - (p_i + q_i)', \qquad P_1 = S' - J'_{34}, \qquad P_2 = (p_3 - q_3)' - (p_4 + q_4)', \\ \qquad Q_1 = (p_2 - q_2)' - J'_{14}, \qquad Q_2 = (p_1 - q_1)' - J'_{24}, \\ \qquad Y = (p_4 - q_4)' - \{ (p_3 + q_3)' + J'_{12} \}. \end{array} \right.$$

reproduisent les matrices de SU (2, 1) données par la transformation (7) ci-dessus. Ce résultat n'est pas trop surprenant car de la même façon que SU (2, 2) et l'algèbre de Lie de l'anneau de Dirac [SU (4)] ont la même algèbre complexifiée SL (4, **C**), SU (3) et SU (2, 1) admettent toutes deux SL (3, **C**) pour algèbre complexifiée. En fait, l'utilisation de SU (2, 1) à la place de SU (3) comme schéma de classification donnerait des résultats très similaires, à part l'existence supplémentaire d'une représentation réelle de dimension 9.

La formule de masse [formule d'Okubo ([5]) obtenue en cassant la symétrie SU (3), ou formule « exacte » pour SU (2, 1) par exemple] est intimement liée aux invariants de Casimir des algèbres de Lie considérées [ici au nombre de deux, rang de SU (3) et de SU (2, 1)]. Les invariants de Casimir de l'algèbre du groupe conforme SO (4, 2) ont été obtenus par Murai, mais il est utile de reproduire les résultats à l'aide de la représentation quadridimensionnelle de SU (2, 2) donnée ci-dessus.

On utilise la méthode classique de Racah ([6]), c'est-à-dire que si l'on désigne par D_ρ les opérateurs du groupe et par e^ρ leur représentation matricielle, le coefficient de chaque puissance de λ dans l'équation $\det(e^\rho D_\rho - \lambda I) = 0$ est un invariant. A noter qu'on doit utiliser la forme symétrisée $(p_\mu + q_\mu)$ et $(p_\mu - q_\mu)$ à la place de p_μ et q_μ. Avec cette méthode, on obtient trois invariants de Casimir [car SO (4, 2) est de rang 3] :

$$(10)\quad \left\{ \begin{array}{l} C_I = (J_{\mu\nu} J_{\mu\nu}) - S^2 - \{ X_\mu X^\mu - Y_\mu Y^\mu \}, \\ C_{II} = \varepsilon_{\mu\nu\rho\theta} J_{\mu\nu} \{ J_{\rho\theta} S + (X_\rho Y_\theta + Y_\theta X_\rho) \}, \\ C_{III} = (\varepsilon_{\mu\nu\rho\theta} J_{\mu\nu} J_{\rho\theta})^2 + S^4 + S^2 (J_{\mu\nu} J_{\mu\nu}) \\ \qquad - S^2 \{ X_\mu X^\mu - Y_\mu Y^\mu \} + S J_{\mu\nu} \{ X_\mu X_\nu - Y_\mu Y_\nu \} \\ \qquad + \{ X_\mu X^\mu - Y_\mu Y^\mu \}^2 - \{ J_{\mu\rho} J_{\nu\rho} + \tilde{J}_{\mu\rho} \tilde{J}_{\nu\rho} \} \{ X_\mu X^\nu - Y_\mu Y^\nu \}. \end{array} \right.$$

Une fois qu'on fait l'identification à l'aide du groupe SU (2, 1) pour définir l'isospin et l'hypercharge, par exemple, on peut en déduire tout le schéma de classification de SU (2, 2). A noter que le groupe conforme tient automatiquement compte des effets électromagnétiques étant donné qu'on peut le définir comme le plus grand groupe de transformations spatio-temporelles qui laissent les équations de Maxwell.

De plus, les expressions $\gamma_\mu(1 + \gamma_5)$, $\gamma_\mu(1 - \gamma_5)$ correspondent respectivement aux opérateurs p_μ et q_μ. Le couplage des interactions faibles correspond donc, dans ce schéma, à un couplage dérivé agissant sur le champ bosonique intermédiaire.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) M. Flato et D. Sternheimer, *Nucl. Phys.* (à paraître); M. Flato, D. Sternheimer et J.-P. Vigier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3869; D. Bohm, F. Halbwachs, M. Flato et J.-P. Vigier, *Nuovo Cimento*, 36, 1965, p. 672.
(2) R. Prasad et F. Halbwachs, *M. I. T. Math. Rev.* (à paraître).
(3) H. Bacry, SU (6) *Generalizations* [C. E. R. N., preprint].
(4) P. T. Matthews et A. Salam, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 28.
(5) S. Okubo, *Progr. Theor. Phys.*, 27, 1962, p. 949.
(6) G. Racah, *Group Theory and Spectroscopy* [C. E. R. N., Report No. 61-8].

(*Physique Théorique, Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE ATOMIQUE. — *Excitation par chocs électroniques des transitions* $4s \rightarrow 4p$, $4s \rightarrow 3d$, $3d \rightarrow 4p$ *du* Ca II *et* $6s \rightarrow 6p$, $6s \rightarrow 5d$, $5d \rightarrow 6p$ *du* Ba II. Note (*) de M. **Daniel Petrini**, présentée par M. André Lallemand.

Dans différentes approximations dérivées de la méthode de Coulomb-Born, les sections de chocs entre les trois premiers niveaux du Ca II et du Ba II sont calculées.

La diffusion d'électrons par un atome ou un ion peut être étudiée par l'intermédiaire d'un principe variationnel appliqué à l'ensemble des parties radiales de l'électron collisionnel, celles-ci étant associées à chaque élément de l'une des bases définie et construite par l'ensemble des fonctions d'ondes de l'ion ou de l'atome, l'ensemble des harmoniques sphériques et le couple des fonctions de spin. On trouvera dans ([2]) et ([7]) un exposé exhaustif de cette méthode, la définition des éléments de matrice dont il est fait usage dans un problème de collisions, ainsi que les liens entre les différentes approximations. Rappelons que cette méthode conduit à analyser les solutions d'un ensemble d'équations intégro-différentielles couplées reliant les parties radiales associées à chaque élément Γ de la base utilisée. Des éléments de matrice $R_{\Gamma\Gamma'}$ apparaissent alors, et une transformation matricielle simple définit la matrice de transmission T

$$\mathbf{T} = -2i\mathbf{R}[\mathbf{1} - i\mathbf{R}]^{-1}$$

à partir de laquelle les différentes sections de chocs peuvent être explicitées.

L'approximation de Coulomb-Born consiste, dans une première étape, à « découpler » ces équations en négligeant une partie de l'interaction entre l'électron incident et l'ion.

Ceci permet de définir, pour une énergie donnée, un ensemble de fonctions d'ondes du système indicées par Γ. La méthode de Coulomb-Born, proprement dite, revient à appliquer à ces solutions la relation (31) de ([2]) en négligeant les termes de second ordre. Les éléments de matrice ainsi déterminés sont en général petits et la relation matricielle précédente peut être alors simplifiée pour donner

$$\mathbf{T} = -2i\mathbf{R}.$$

Cette relation définit l'approximation notée CB I, l'approximation CB II étant celle qui utilise la relation exacte. Il est évident que dans la résolution pratique du problème les niveaux de l'atome, ou de l'ion, sont limités aux quelques premiers. Incidemment, dans la méthode CB II, on peut ne pas tenir compte des éléments introduits par certains des niveaux non impliqués dans la transition étudiée.

Les intégrales de la forme

$$\int_0^\infty F_{kl} F_{k'l'} \frac{dr}{r^{\lambda+1}}$$

sont calculées, dans les cas des transitions dipolaires, à partir d'expressions analytiques démontrées par Alder et coll. ([1]). Dans nos calculs nous avons effectué toutes les approximations utilisées dans ([8]) et ([9]), mais en tenant compte de toutes les interactions non intégrales qui interviennent dans le problème exact (tout processus d'échange est donc négligé). Ainsi dans le cas du Ca II nous avons tenu compte du potentiel d'écran dû aux couches complètes ainsi que de toutes les interactions d'ordre 2λ polaires qui apparaissent dans les potentiels. Les forces de collision $\Omega(i \to j)$ ont été obtenues pour les transitions $s \to p$, $s \to d$ et $d \to p$ dans les deux ions considérés. Les sections de chocs $Q(i \to j)$ sont alors reliées à $\Omega(i \to j)$ par

$$Q(i \to j) = \frac{1}{k_i^2 (2L_i + 1)} \Omega(i \to j)\, \pi a_0^2,$$

où k_i^2 est l'énergie incidente par rapport au niveau i, exprimée en rydbergs; L_i, le moment angulaire du niveau initial.

Nous allons maintenant examiner successivement les résultats obtenus pour le Ca II et le Ba II.

a. Cas du Ca II. — Les fonctions d'ondes des trois premiers niveaux du Ca II ont été calculées par D. Hartree et W. Hartree ([5]). Les forces d'oscillateurs correspondant aux transitions $4s \to 4p$ et $3d \to 4p$ sont respectivement égales à 1,19 et 0,10. Penkin ([6]) ayant mesuré la force d'oscillateur entre $4s$ et $4p$ a trouvé 1,26. L'accord est donc satisfaisant dans le cas du Ca II. Les différents résultats obtenus pour cet ion sont donnés dans le tableau suivant :

Transition $4s \to 4p$.

X.	CB I.	CB II.	CBe I.	CBe II.
1........	29,5	11,5	81,1	13,6
2........	36,5	20,5	93,9	23,6
3........	41,7	27,5	104,5	31,7

Transition $4s \to 3d$.

X.	CB I.	CB II.	CBe I.	CBe II.
1,85.....	3,69	3,46	133,2	4,97
3,70.....	3,64	3,39	147,6	5,69
5,55.....	3,59	3,30	162,2	6,26

Transition $3d \to 4p$.

X.	CB I.	CB II.	CBe I.	CBe II.
1........	42,8	21,8	246,7	25,5
3,18.....	52,8	37,8	407,3	45,6
5,36.....	60,2	48,5	582,2	60,2

Dans ce qui précède, X exprime le rapport entre l'énergie incidente et l'énergie de la transition considérée, c'est-à-dire

$$X = \frac{E_i}{\Delta E}.$$

Dans le cas du Ca II, nous avons pour les valeurs expérimentales

$(4s \to 4p) = 0,231$ rydbergs; $(4s \to 3d) = 0,125$;
$(3d \to 4p) = 0,106$.

La comparaison de nos résultats avec ceux tirés de [8] montre que le fait de tenir compte de toutes les interactions diminue les sections de chocs des transitions permises. Nous avons comparé le facteur de Gaunt effectif $\bar{g}$ tiré de nos calculs avec celui dérivé de ceux de [8]. Nous trouvons pour l'approximation CB II et pour X = 1 :

	$\bar{g}$ [tiré de [8]].	$\bar{g}$ (ce travail).
$4s \to 4p$	0,18	0,15
$3d \to 4p$	0,46	0,32

On constate que la différence est particulièrement grande pour la transition $3d \to 4p$. Ceci est dû principalement à deux causes :

1° dans [8], il n'a pas été tenu compte des termes en $\lambda = 3$ qui interviennent dans les transitions dipolaires du type $p \to d$;

2° une erreur d'application dans [8] des formules analytiques exprimant les intégrales de Coulomb explique la majeure partie de la différence.

b. Cas du Ba II. — Les fonctions d'ondes ont été calculées par Czyzak [4]. Les forces d'oscillateurs correspondantes sont alors

$(6s \to 6p) = 1,49$, avec $\Delta E = 0,192$ rydbergs (valeur expérimentale)
$(5d \to 6p) = 0,132$, avec $\Delta E = 0,048$ » (» »).

Pour la première transition, le résultat est en assez mauvais accord avec la force d'oscillateur mesurée par Penkin [6] qui a trouvé 0,99.

Transition $6s \to 5p$.

X.	CB I.	CB II.	CBe I.	CBe II.
1	40,1	15,35	121,7	16,8
2	50,16	27,25	140,1	30,1
3	57,8	36,9	155,5	41,35

Transition $5d \to 6p$.

X.	CB I.	CB II.	CBe I.	CBe II.
1	36,25	17,8	437	20,75
2,33	44,16	29,6	673	36,05
3,67	49,9	38	932	48,1

Transition $6s \to 5d$.

X.	CB I.	CB II.	CBe I.	CBe II.
4	5,47	5,1	256,3	5,82
8	5,32	5,1	277	6,2
12	5,20	5,20	299,5	6,9

Le calcul de $\bar{g}$ (CB II) au seuil d'excitation nous donne

$$\text{pour } 6s \to 6p : \quad \bar{g} = 0{,}14;$$
$$\text{pour } 5d \to 6p : \quad \bar{g} = 0{,}26.$$

Conclusion. — La comparaison des résultats CB II obtenus avec ceux qu'on obtient par méthode du paramètre d'impact (IPM) ([3]) a été faite. Pour les transition $s \to p$ nous avons obtenu un très bon accord, la différence ne dépassant pas quelques pour-cent. Pour les transitions $d \to p$, l'accord est un peu moins bon et la différence entre ces deux méthodes est de l'ordre de 20 à 30 %. Ces deux résultats confirment donc le fait que les sections de chocs trouvées pour les transitions permises sont certainement valables à un facteur 2 près. Malheureusement nous ne pouvons pas en dire autant de la section $s \to d$ où un facteur 10 sur sa magnitude peut être envisagé.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) K. Alder, A. Bohr, T. Huus, B. Mottelson et A. Winther, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.
([2]) O. Bely, *Ann. Astro.*, 27, 1964, p. 599.
([3]) A. Burgess, Communication personnelle.
([4]) S. J. Czyzak, Communication personnelle.
([5]) D. R. Hartree et W. Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, 164, 1938, p. 167.
([6]) N. P. Penkin, *J. Q. S. R. T.*, 4, 1964, p. 41.
([7]) M. J. Seaton, in *Atomic and Molecular Processes*, édité par D. R. Bates, 1963.
([8]) Van Regemorter, *M.N.R.A.S.*, 121, 1960, p. 213.
([9]) Van Regemorter, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2667.

(*Observatoire de Paris, Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul des intensités de diffraction des rayons X et des électrons par les molécules.* Note (*) de M. **Claude Tavard** et Mme **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul des facteurs de diffusion à deux centres $f(\mu s_A, \nu s_B)$, où μs_A et νs_B sont deux orbitales du type de Slater centrées respectivement sur les noyaux A et B, a été exposée dans une Note précédente [1]. Nous nous proposons d'examiner le cas où des harmoniques sphériques de rang supérieur interviennent dans ces expressions. Nous étudierons tout d'abord le cas des orbitales réelles μp^w, où l'indice w peut être associé aux orbitales réelles [2] suivantes :

(1) $$\mu p_A^z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} N_\mu e^{-\zeta_\mu r_A} r_A^{\mu-1} \cos\theta_A,$$

(2) $$\mu p_A^x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} N_\mu e^{-\zeta_\mu r_A} r_A^{\mu-1} \sin\theta_A \cos\varphi_A,$$

(3) $$\mu p_A^y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} N_\mu e^{-\zeta_\mu r_A} r_A^{\mu-1} \sin\theta_A \sin\varphi_A.$$

Dans ce but et en conservant dans ces calculs des notations déjà proposées, il est possible de recourir aux deux intégrales

(4) $$I_1 = \int e^{ik\vec{s}.\vec{r}} e^{-\zeta_B r} e^{-\zeta_A |\vec{R}_{AB}+\vec{r}|} \left|\vec{R}_{AB}+\vec{r}\right|^w d\vec{r},$$

(5) $$I_2 = \int e^{ik\vec{s}.\vec{r}} e^{-\zeta_B r} e^{-\zeta_A |\vec{R}_{AB}+\vec{r}|} \left|\vec{r}\right|^w d\vec{r}.$$

Pour calculer ces intégrales, il suffit de remarquer que

(6) $$I_1 = \left(\frac{\partial}{\partial \zeta_A}\right) \frac{1}{\zeta_A} \left(\frac{\partial}{\partial R_{AB}^w}\right) I,$$

(7) $$I_2 = \frac{1}{ik} \left(\frac{\partial}{\partial s^w}\right) I,$$

(8) $$I = \int e^{ik\vec{s}.\vec{r}} e^{-\zeta_B r} e^{-\zeta_A |\vec{R}_{AB}+\vec{r}|} d\vec{r},$$

où l'intégrale I définie par les expressions (6), (10) et (11) de la Note précédente [1], peut encore s'écrire

(9) $$I = 2\pi \frac{\partial}{\partial \zeta_A} \frac{\partial}{\partial \zeta_B} \int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} \frac{e^{-\mu R_{AB}}}{\mu}$$

$$= 2\pi \frac{\partial}{\partial \zeta_A} \frac{\partial}{\partial \zeta_B} R_{AB} \int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} H_{00}^0(\lambda),$$

(10) $$\lambda = R_{AB}\mu = R_{AB}\sqrt{x(1-x)k^2 s^2 + \zeta_A^2(1-x) + \zeta_B^2 x}.$$

Il reste à calculer ces intégrales en dérivant par rapport aux composantes des vecteurs $\vec{s}$ et $\vec{R}_{AB}$. On obtient ainsi

$$(11)\qquad I_2 = 2\pi \frac{\partial}{\partial\zeta^A}\frac{\partial}{\partial\zeta^B} R_{AB}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}}[-xR^{w}_{AB}H^0_{00}(\lambda) + x(1-x)\,iks^{w}R^2_{AB}H^1_{00}(\lambda)],$$

$$(12)\qquad I_1 = 2\pi \frac{\partial}{\partial\zeta^A}\frac{\partial}{\partial\zeta^B}\frac{\partial}{\partial R^{w}_{AB}}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}}[-(1-x)\,R^3_{AB}H^1_{00}(\lambda)]$$

$$= 2\pi \frac{\partial}{\partial\zeta^A}\frac{\partial}{\partial\zeta^B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}}[ix(1-x)\,kS^{w}R^3_{AB}H^1_{00}(\lambda)$$
$$+ (1-x)\,R_{AB}\lambda^2R^{w}_{AB}H^2_{00}(\lambda) - 3(1-x)\,R_{AB}R^{w}_{AB}H^1_{00}(\lambda)]$$
$$= 2\pi \frac{\partial}{\partial\zeta^A}\frac{\partial}{\partial\zeta^B} R_{AB}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}}[(1-x)\,R^{w}_{AB}H^0_{00}(\lambda) + ix(1-x)\,ks^{w}R^2_{AB}H^1_{00}(\lambda)],$$

en utilisant une relation de récurrence (14) entre fonctions de Hankel et le développement (18) de la fonction $H^{j}_{\mu\nu}(\lambda)$ précédemment établies ([1]). Il est alors possible de constituer, à l'aide de cet ensemble de résultats, le tableau suivant :

$$(13)\qquad f(\mu s_A, \nu s_B) = N_\mu N_\nu \frac{R^{\mu+\nu+1}_{AB}}{2} e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} x^{\frac{\nu}{2}}(1-x)^{\frac{\mu}{2}} H^0_{\mu\nu}(\lambda),$$

$$(14)\qquad f(\mu s_A, \nu p^{v}_B) = N_\mu N_\nu \frac{R^{\mu+\nu}_{AB}}{2}\sqrt{3}\, e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} x^{\frac{\nu+1}{2}}(1-x)^{\frac{\mu}{2}}$$
$$\times [iks^{w}R^2_{AB}(1-x)\,H^1_{\mu,\nu-1}(\lambda) - R^{w}_{AB}H^0_{\mu,\nu-1}(\lambda)],$$

$$(15)\qquad f(\mu p^{w}_A, \nu s_B) = N_\mu N_\nu \frac{R^{\mu+\nu}_{AB}}{2}\sqrt{3}\, e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} x^{\frac{\nu}{2}}(1-x)^{\frac{\mu+1}{1}}$$
$$\times [iks^{w}R^2_{AB}xH^1_{\mu-1,\nu}(\lambda) + R^{w}_{AB}H^0_{\mu-1,\nu}(\lambda)],$$

$$(16)\qquad f(\mu p^{w}_A, \nu p^{v}_B) = N_\mu N_\nu \frac{3R^{\mu+\nu-1}_{AB}}{2} e^{ik\vec{s}.\vec{R}_B}\int_0^1 dx\, e^{-ixk\vec{s}.\vec{R}_{AB}} x^{\frac{\nu+1}{2}}(1-x)^{\frac{\mu+1}{2}}$$
$$\times [\delta_{vw}R^2_{AB}H^1_{\mu-1,\nu-1}(\lambda) - R^{v}_{AB}R^{w}_{AB}H^0_{\mu-1,\nu-1}(\lambda)$$
$$- x(1-x)\,k^2s^{v}s^{w}R^4_{AB}H^2_{\mu-1,\nu-1}(\lambda)$$
$$+ i[(1-x)\,ks^{v}R^{w}_{AB} - xks^{w}R^{v}_{AB}]\,R^2_{AB}H^1_{\mu-1,\nu-1}(\lambda)],$$

où δ_{vw} désigne le symbole de Kronecker. Le calcul des termes de rang plus élevé, pour lesquels il suffit de se ramener à des dérivations successives de l'expression (8), peut être conduit sans difficulté. Le calcul des diverses intégrales sur l'intervalle (0, 1) est effectué selon des méthodes numériques, en utilisant une méthode d'intégration de Gauss ([3]). L'orientation des systèmes diffusants pouvant être supposée répartie de façon isotrope relativement au vecteur de diffusion, les valeurs moyennes des produits de facteurs de diffusion peuvent être déterminées analytiquement ([4]). On peut estimer que le temps de calcul d'une de ces valeurs moyennes sur un calculateur électronique rapide est de l'ordre de la seconde pour une valeur quelconque du paramètre de diffusion.

Des travaux préliminaires déjà signalés ont montré l'importance de ces termes dans le calcul des intensités de diffraction pour les petites molécules, importance comparable aux intégrales de recouvrement moléculaires qui, par ailleurs, sont un cas particulier de ces expressions à la limite où k tend vers zéro. Ces facteurs de diffusion à deux centres traduisent, en particulier, le comportement des électrons de liaison. D'autres formes peuvent être obtenues à partir des expressions (13) à (16). Signalons également une méthode de calcul [3] reposant sur l'utilisation des coordonnées ellipsoïdales. La méthode ici proposée a été suggérée par les travaux préalables du Dr R. A. Bonham [4].

En conclusion, nous remarquerons que le calcul des fonctions d'onde moléculaires et l'étude des phénomènes de diffraction sont étroitement liés, ne serait-ce que par la possibilité d'obtenir par voie expérimentale les densités électroniques des deux premiers ordres :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi|^2 \sum_{\mu=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\mu)\, d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N\, d\vec{\sigma}_1 \ldots d\vec{\sigma}_N, \tag{17}$$

$$\rho_c(\vec{r}) = \int |\psi|^2 \sum_{\mu \neq \nu}\sum \delta(\vec{r} - \vec{r}_\mu + \vec{r}_\nu)\, d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N\, d\vec{\sigma}_1 \ldots d\vec{\sigma}_N, \tag{18}$$

où $\vec{r}_\mu$ et $\vec{\sigma}_\mu$ représentent les coordonnées d'espace et de spin du $\mu^{-\text{ième}}$ électron. Les méthodes de calcul utilisées dans ce travail suggèrent encore d'associer la valeur moyenne de l'énergie potentielle de répulsion électronique :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_{\mu<\nu}\sum \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \psi \rangle &= \frac{1}{4\pi^2} \int \frac{d\vec{q}}{q^2} |\psi|^2 \left[\left| \sum_{\mu=1}^{N} e^{i\vec{q}.\vec{r}_\mu} \right|^2 - N \right] d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N\, d\vec{\sigma}_1 \ldots d\vec{\sigma}_N \\ &= \frac{1}{\pi} \int dq [I(q) - N] \end{aligned} \tag{19}$$

à l'intensité moyenne totale $I(q)$ de diffraction des rayons X, et l'énergie potentielle totale

$$\begin{aligned} &\langle \psi | \left[\sum_{i<j}\sum \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} j - \sum_i \sum_\mu \frac{Z_i}{r_{i\mu}} + \sum_{\mu<\nu}\sum \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int \frac{d\vec{q}}{q^2} |\psi|^2 \left[\left| \sum_i Z_i e^{i\vec{q}.\vec{r}_i} - \sum_{\mu=1}^{N} e^{i\vec{k}\vec{s}.\vec{r}_\mu} \right|^2 - \sum_i Z_i^2 - N \right] d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N\, d\vec{\sigma}_1 \ldots d\vec{\sigma}_N \\ &= \frac{1}{\pi} \int dq \left[q^4 I'(q) - \sum_i Z_i^2 - N \right] \end{aligned} \tag{20}$$

à l'intensité moyenne totale $I'(q)$ de diffraction des électrons, la valeur moyenne de l'énergie cinétique pouvant être déduite du théorème du viriel.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) C. TAVARD et M. ROUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4460.

(2) C. C. J. ROOTHAAN, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1445.

(3) P. DAVIS et RABINOWITZ, *J. Research N. B. S.*, 56, 1956, p. 35.

(4) R. A. BONHAM, *J. Phys. Soc. Japan* (sous presse).

(5) C. TAVARD, M. ROUAULT, M. ROUX et M. CORNILLE, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1324 et 1330.

(*Laboratoire de Diffraction électronique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise
et *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Calcul variationnel des états collectifs des noyaux sphériques.* Note de M. **Jean Touchard**, présentée par M. Louis de Broglie.

La description microscopique des propriétés collectives des noyaux conduit à la diagonalisation de matrices $2n \times 2n$ du type

$$M(P, Q) = \begin{pmatrix} P & -Q \\ Q & -P \end{pmatrix},$$

où P et Q sont des matrices $n \times n$ réelles et symétriques.

L'équation aux valeurs propres $M\psi_\nu = \nu\psi_\nu$ définit les énergies et les fonctions d'onde des états excités dans la méthode de linéarisation des équations du mouvement; cette technique est utilisée aussi bien pour les excitations trou-particule des noyaux à couches complètes [1] que pour les excitations de deux quasi-particules des noyaux à couches incomplètes [2].

Les propriétés des matrices non hermitiennes M ont été étudiées, en particulier, par Thouless [3]. Nous nous limiterons ici au cas d'intérêt pratique où toutes les valeurs propres de M sont réelles, distinctes et non nulles. Soient K, L et J les trois matrices (I matrice-unité $n \times n$) :

$$K = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \qquad L = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \qquad J = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}.$$

1° Si ν est valeur propre, $-\nu$ est aussi valeur propre et $\psi_{-\nu} = K\psi_\nu$.

2° Les solutions physiques ($\nu > 0$) étant normées à 1, au sens $\psi_\nu^+ L\psi_\nu = 1$, on a la relation d'orthonormalisation

$$\psi_\nu^+ L\psi_{\nu'} = \varepsilon_\nu \delta_{\nu\nu'} \qquad (\varepsilon_\nu = \text{signe de } \nu).$$

3° Le système ψ_ν est complet :

$$\sum_\nu \varepsilon_\nu L\psi_\nu\psi_\nu^+ = J.$$

On démontre alors aisément [3] le théorème variationnel suivant :

ν_1 étant la plus petite valeur propre positive, on a

$$\nu_1 \leqq \nu[\psi] = \frac{\psi^+ LM\psi}{|\psi^+ L\psi|}$$

quel que soit ψ tel que

$$\psi^+\Gamma\psi \neq 0.$$

Nous supposerons que les valeurs propres de $P\,(P\varphi_\omega = \omega\varphi_\omega)$ sont positives et distinctes. Les valeurs propres de $M_0 = M(P, 0)$ sont alors ω et $-\omega$, et les vecteurs propres correspondants s'écrivent

$$U_\omega = \begin{pmatrix} \varphi_\omega \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad U_{-\omega} = KU_\omega = \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_\omega \end{pmatrix}.$$

Dans un travail antérieur ([4]), nous avons comparé ω_1 et ν_1, dans le cas du modèle séparable de la force P_2 sans termes de recouplage (étude de l'état collectif de vibration quadrupolaire 2^+ des noyaux pair-pair).

On utilise ici le théorème variationnel précédent pour calculer ν_1 et ψ_{ν_1}; on construit une fonction d'essai :

$$\psi = \Omega\, U_{\omega_1}$$

et l'on recherche un opérateur Ω qui minimise $\nu[\psi]$. En pratique, on a employé deux types d'opérateurs d'essai :

$$\Omega_1 = \exp \alpha R \quad (\text{approximation } \Omega_1),$$
$$\Omega_2 = \alpha J + \beta R \quad (\text{approximation } \Omega_2),$$

où

$$R = \begin{pmatrix} 0 & Q \\ Q & 0 \end{pmatrix}.$$

Dans le premier cas, le paramètre α est solution de l'équation

$$\omega \operatorname{sh} 2\alpha r - r \operatorname{ch} 2\alpha r = (\omega - \omega_1) \operatorname{sh} \alpha r,$$

où

$$\omega = r^{-1} \sum_k \omega_k |S_k|^2, \qquad r = \sum_k |S_k|^2,$$

$|S_k|^2$ étant défini dans la référence ([4]).

Dans le second cas, ν_1 est la solution positive de l'équation

$$(\omega_1 - \nu_1)(\omega + \nu_1) = r |S_1|^2.$$

On a calculé aussi la quantité P_1, qui est définie comme la probabilité de transition réduite E 2 de l'état collectif 2^+ vers le fondamental divisée par la quantité correspondante pour U_{ω_1}, et qui représente une bonne mesure de la fonction d'onde ψ.

$$\text{Approximation } \Omega_1 : \quad P_1 = \exp 2\alpha r;$$
$$\text{»} \quad \Omega_2 : \quad P_1 = (\alpha + \beta r)^2.$$

Les résultats numériques présentés dans les deux tableaux ci-dessous ont été obtenus avec les paramètres de la référence ([4]) pour les isotopes Sn; on y a inclus les solutions exactes, ainsi que les résultats d'un calcul de perturbation à l'ordre le plus bas.

TABLEAU I.

(les énergies sont en mégaélectrons-volts).

A.	ω_1.	ν_1 (exact).	ν_1 (app. Ω_1).	ν_1 (app. Ω_2).	ν_1 (pert.).
112	1,61	1,32	1,34	1,34	1,36
114	1,74	1,45	1,45	1,45	1,47
116	1,61	1,31	1,33	1,34	1,36
118	1,53	1,21	1,23	1,24	1,26
120	1,52	1,19	1,21	1,22	1,24
122	1,49	1,19	1,21	1,22	1,23
124	1,44	1,21	1,23	1,23	1,23

TABLEAU II.

A.	P_1 (exact).	P_1 (app. Ω_1).	P_1 (app. Ω_2).	P_1 (pert.).
112	2,08	1,95	1,90	1,90
114	1,89	1,86	1,85	1,75
116	2,22	2,02	1,94	2,01
118	2,34	2,13	2,03	2,07
120	2,25	2,08	2,01	1,98
122	2,12	1,97	1,91	1,90
124	1,95	1,81	1,78	1,82

Ce calcul montre que ces diverses approximations sont, en fait, très voisines du résultat exact, et en particulier l'approximation Ω_2, qui est la plus simple du point de vue numérique; nous pensons que son intérêt est de fournir une bonne méthode pour obtenir ν_1 et ψ_{ν_1} quand on utilise une interaction plus complexe, sans avoir à diagonaliser les matrices non hermitiennes M qui peuvent être d'ordre élevé, mais qui conservent la propriété d'avoir leurs éléments diagonaux importants (de l'ordre de l'énergie d'excitation trou-particule ou à deux quasi-particules).

(1) V. GILLET, *Thèse*, Paris, 1962.
(2) R. ARVIEU, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) D. J. THOULESS, *Nucl. Phys.*, 21, 1960, p. 225 et 22, 1961, p. 78.
(4) J. TOUCHARD, *Nucl. Phys.*, 58, 1964, p. 158.

(*Laboratoire de Physique théorique, Département de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur la détermination des coefficients d'accommodation par la méthode de Roberts.* Note (*) de MM. **Bernard Trichet** et **Jean Gosse**, transmise par M. Léopold Escande.

Pour déterminer les coefficients d'accommodation des gaz sur des fils métalliques nus, plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont utilisé une méthode imaginée par Roberts (5) et basée sur les observations suivantes.

On place un fil fin selon l'axe d'une ampoule cylindrique contenant un gaz rare à une pression voisine de 10^{-2} torr. Pendant 1 mn environ, ce filament est porté par effet Joule à très haute température, pour éliminer la couche gazeuse adsorbée. La fin de cette période (dite de « flashing ») est illustrée par le palier AB sur la figure 1, où la variation de la résistance du fil est représentée en fonction du temps. Au temps t_0, on laisse le conducteur se refroidir : la résistance décroît suivant une loi d'allure exponentielle qui correspond à la branche de courbe BC. Cette seconde phase est appelée période de refroidissement. Lorsque la variation de résistance devient très faible, on établit à l'instant t_1 un courant électrique d'intensité constante et suffisante pour élever la température du fil de quelques dizaines de degrés au-dessus de celle du gaz environnant : c'est la période de chauffage. On constate que la courbe CDE coupe

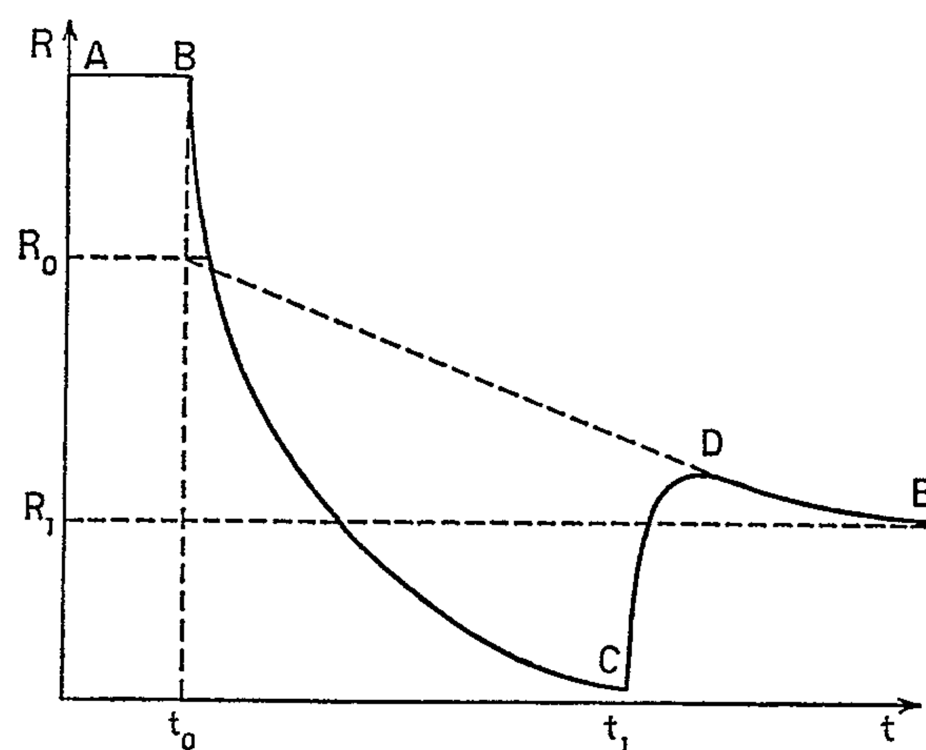


Fig. 1.

l'asymptote qui sera atteinte par valeurs supérieures au bout d'un temps très long. La résistance qui est maximale en D décroît jusqu'à la valeur R_1 correspondant à l'équilibre en régime permanent.

Roberts rattache l'allure de la portion de courbe DE à une recontamination progressive de la surface du filament, recontamination qui se produit dès les premiers instants de la phase de refroidissement. Par suite, une extrapolation de DE jusqu'au temps t_0 donne la valeur R_0 de la résis-

tance du fil métallique nu, donc de la puissance électrique fournie au filament. Après correction des pertes thermiques par rayonnement et par effet de bouts, on connaît le flux de chaleur résultant du transport moléculaire et la valeur du coefficient d'accommodation.

On peut noter que les auteurs effectuent l'extrapolation de la courbe DE de diverses manières : curviligne pour Bremner [1], linéaire pour Eggleton [2] et Roberts [5]. Or, il est certain que le mode choisi influe

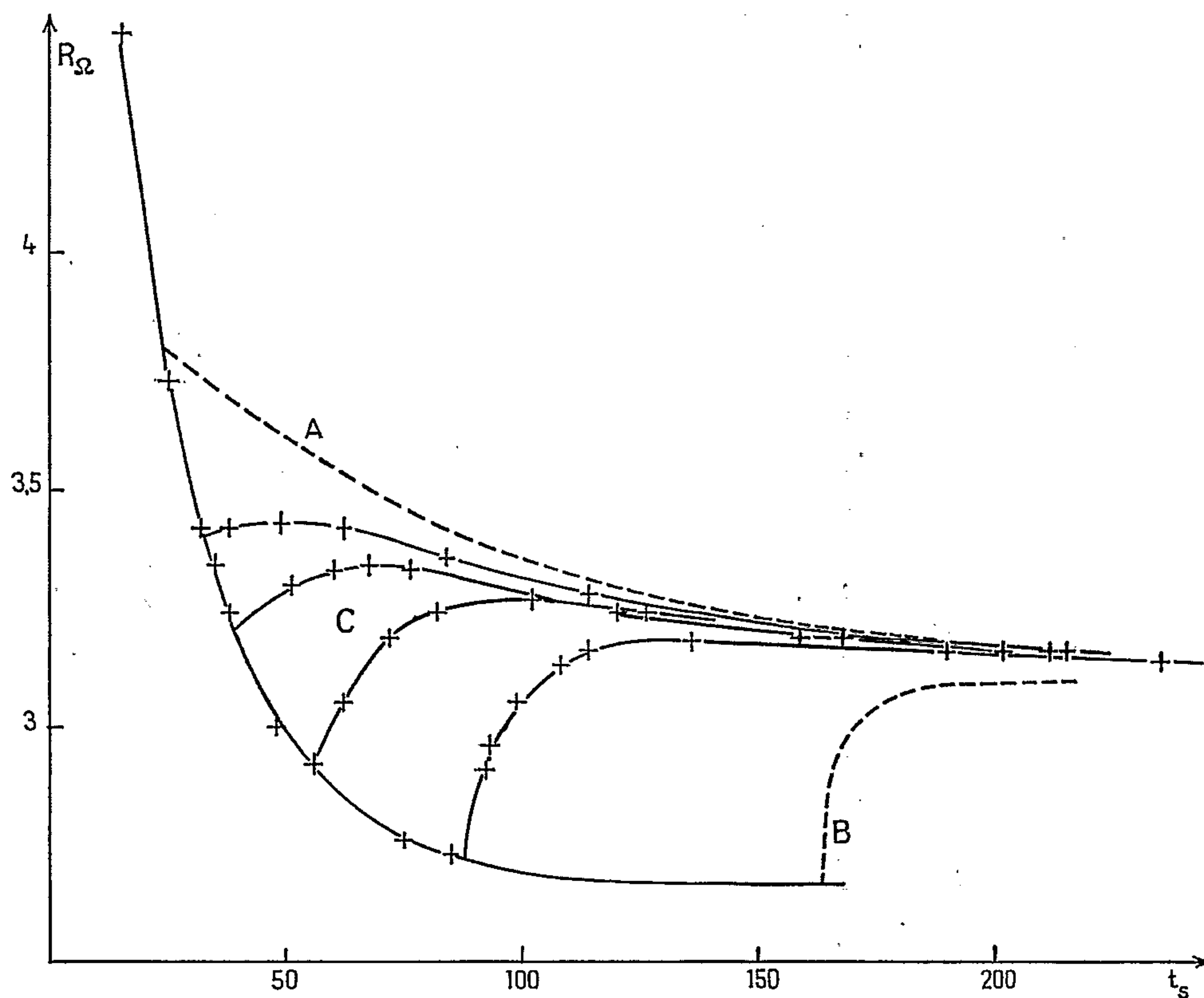


Fig. 2.

très sensiblement sur la valeur du coefficient d'accommodation, car l'extrapolation porte sur un intervalle de temps $t_1 - t_0$ relativement long.

Dans le cas d'un gaz à la pression de 10^{-2} torr et contenant un taux de 0,01 % d'impuretés adsorbables, une couche monomoléculaire se forme en moins de 10 s en prenant un rendement de choc égal à 1/10. Ce laps de temps est très inférieur à la durée du refroidissement qui atteint 4 mn dans les expériences de Roberts. (Il faut d'ailleurs préciser qu'aucun auteur n'a déterminé la teneur en impuretés au cours des mesures.)

A partir de ces remarques nous avons entrepris une étude systématique à pression d'hélium variable, successivement pour des fils de platine et de tungstène ayant un diamètre égal à 1/10 mm et une longueur de 20 cm, placés dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone. Nous avons

étudié les variations de résistance de ces filaments dans un domaine de pression compris entre 10^{-6} et 1 torr encadrant la zone (10^{-3}, 10^{-1}) torr généralement utilisée. Nous reproduisons sur la figure 2 les courbes de refroidissement et de chauffage sous une intensité constante de 0,087 A qui ont été enregistrées avec le fil de platine pour différents temps t_1 sous une pression d'hélium égale à 75.10^{-3} torr. Les courbes A et B tracées en pointillés ont été observées à une pression voisine. Les courbes C en trait plein sont analogues à celles obtenues par les auteurs précédemment cités.

On observe que pour un temps t_1 suffisamment petit, le maximum de résistance disparaît (courbe A); de même pour une valeur de t_1 assez grande, le maximum n'est plus décelable, et, à la précision des mesures près, la valeur asymptotique de la résistance est atteinte sans dépassement (courbe B).

Sur les courbes du type C les maximums ne se manifestent de façon sensible que dans le domaine (10^{-3}, 10^{-1}) torr et, dans ce cas, la dérive de la résistance pendant la période de chauffage est extrêmement lente (souvent plus de 15 mn).

Un point important à noter est que pour des pressions d'hélium inférieures à 10^{-3} torr les enregistrements sont tous du type A ou B suivant les valeurs de t_1, alors que la formation de la couche adsorbée est plus lente.

En conclusion, l'existence d'une zone de pression et de température favorables à l'apparition de courbes du type C suggère l'intervention d'un phénomène d'instabilité thermique relié par exemple à l'effet Busch ([6]), point de vue actuellement à l'étude.

(*) Séance du 21 avril 1965.

([1]) Bremner, *Proc. Roy. Soc.*, A, 201, 1950, p. 305.
([2]) Eggleton, Tompkins et Wanford, *Proc. Roy. Soc.*, A, 213, 1950, p. 203.
([3]) Saunders et Yarwood, *Transaction of the 8th National Vacuum Symposium*, Pergamon Press, 1961.
([4]) Thomas et Schofield, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 861.
([5]) Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, A, 129, 1930, p. 146.
([6]) Busch, *Ann. Physik*, 64, 1921, p. 401.

(*Laboratoire de Mécanique, E.N.S.E.M., Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure du temps de vol des particules constituant les microdécharges.* Note (*) de MM. **Robert Arnal** et **Pierre Bouvier**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On sait que le phénomène de microdécharges précédant les étincelles dans le vide (10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure) est constitué par une cascade entre cathode et anode de particules chargées; une analyse de masses de ces particules avait montré qu'il s'agissait d'électrons et d'ions de diverses sortes. Toutefois, Tarasova et Razin ([1]), par la méthode des traceurs radioactifs, avaient montré qu'il devait y avoir aussi des particules métalliques plus lourdes car le rapport entre le nombre d'atomes transférés d'une électrode à l'autre et la charge électrique totale recueillie était plus grand que 1 globalement.

Mais cette observation ne permettait pas de dire si ces particules ou les ions étaient responsables de la cascade.

Pour donner une réponse à celà, nous avons fait l'expérience suivante (*fig.* 1). Nous avons mesuré le temps de retard entre les courants tombant sur deux lamelles consécutives.

Ce retard ne correspond pas au temps de vol de deux ions hydrogène mais à des particules plus lourdes.

En effet, pour $V = 50$ kV, nous avons obtenu, entre les lamelles 3 et 4, un temps $t_3 + t_4$ de l'ordre de 350 ns (trajet = 20 mm), alors que ce temps serait de $0,65 \times 20 = 13$ ns pour des ions hydrogène (*fig.* 2).

Avec un tel montage nous ne pouvons cependant pas distinguer si ces particules lourdes existent dans les deux sens anode-cathode et cathode-anode, ou si elles n'existent que dans un seul sens.

Des études ultérieures sont donc nécessaires pour expliquer le phénomène des microdécharges.

On peut du moins retenir de l'expérience ci-dessus que les macroparticules sont un *élément essentiel* du processus en cascade.

Le problème de l'initiation des étincelles se pose maintenant d'une façon nouvelle.

Plusieurs arguments expérimentaux donnent à penser qu'elles sont initiées par les microdécharges, du moins avec deux électrodes planes en regard : le seuil des microdécharges ([2]) et des étincelles [([3]), ([4])] croît avec la pression, une géométrie qui disperse la cascade augmente le seuil des étincelles.

On peut donc concevoir qu'une étincelle est initiée lorsque le nombre des macroparticules atteint un certain seuil, et qu'il s'agit d'un effet cumulatif. Il y a maintenant deux options. Ou bien les macroparticules

se subliment [(5), (6)] et ne donnent pas naissance chacune à une décharge gazeuse car elles sont trop petites; mais l'ensemble de ces produits de sublimation peut amener un processus de décharge gazeuse.

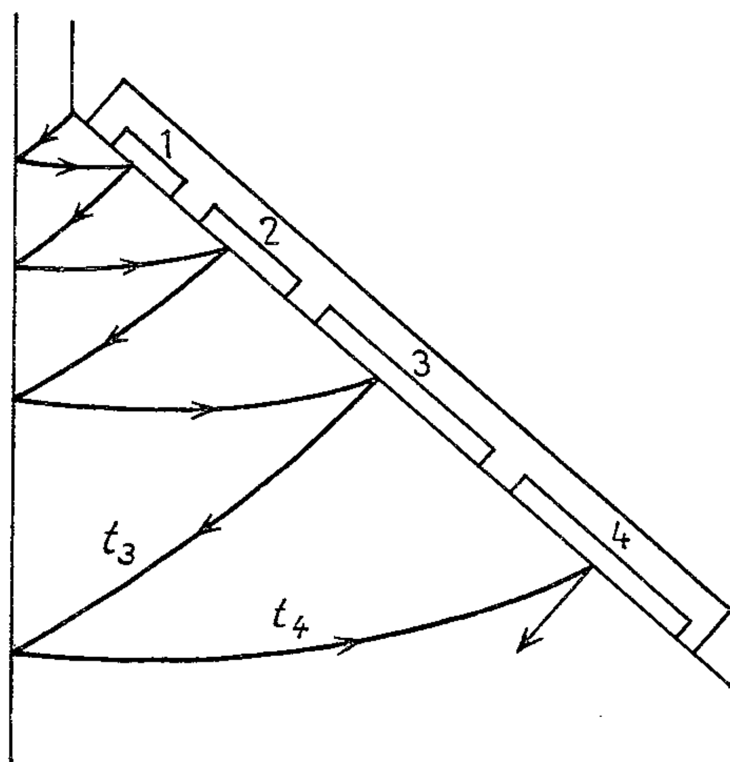


Fig. 1.

L'autre option est que chaque macroparticule amène une décharge gazeuse qui ne donne pas assez d'électrons pour vaporiser l'anode; et par contre, plusieurs macroparticules sommant leurs effets (d'un seul ordre

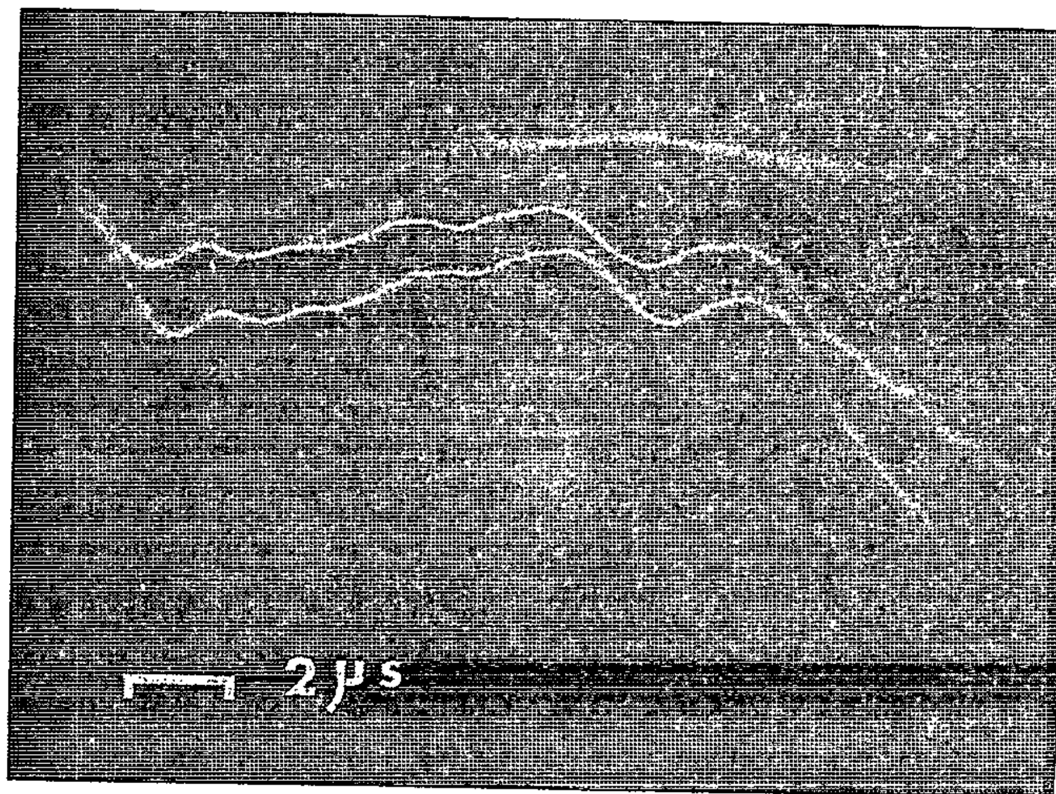


Fig. 2.

ou de plusieurs ordres consécutifs de la cascade) échauffent suffisamment l'anode pour la vaporiser.

On peut aussi expliquer par cette hypothèse le phénomène de vieillissement.

On sait (7) que lorsqu'on dépose des particules sur la surface le seuil des étincelles est considérablement diminué. Une étincelle produit des particules, résidus de fusion, qui se trouvent faiblement attachées en surface.

Lorsque peu d'étincelles se sont produites, leur densité n'est pas suffisante pour initier une autre étincelle, mais elles contribuent à la cascade des microdécharges (ceci semble prouvé par le fait que dans certains métaux, magnésium, aluminium, le régime des microdécharges change après une étincelle).

Quand beaucoup d'étincelles se sont produites, elles ont accumulé des particules qui, en augmentant la matière constituant les microdécharges, amènent une plus grande probabilité d'initiation de l'étincelle.

Les hypothèses ci-dessus ne concernent que les géométries avec électrodes planes ou à grand rayon de courbure et non les géométries pointe-plan et fil-plan, où le mécanisme de cascade est impossible.

Par ailleurs, ceci ne concerne pas non plus les appareils à électrodes multiples (accélérateurs Van de Graaf) où il a été montré ([8]) qu'une particule accélérée sous plus haute tension peut provoquer une étincelle. A partir du moment où l'on sait que les microdécharges sont constituées de macroparticules, on conçoit que le fait de fonctionner en champ incliné ([9]) ou avec des diaphragmes améliore la tenue en tension. Il n'est ainsi plus possible à une macroparticule de microdécharges d'acquérir suffisamment d'énergie pour initier des étincelles suivant le mécanisme de Slattery ([8]).

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) TARASOVA et RAZIN, *Soviet Physics Techn. Phys.*, 4, n° 8, 1960, p. 879.
(2) ARNAL, *Thèse*, Paris, 1955.
(3) ARNOLD, BRITTON, ZANON et DENHOLM, *Congrès de Paris*, juillet 1963, p. 101.
(4) GERMAIN et ROHRBACH, *Congrès de Paris*, juillet 1963, p. 101.
(5) CRANBERG, *J. Appl. Phys.*, 23, mai 1952, p. 518.
(6) SLIKOV, *Soviet Phys. Techn. Phys.*, 2, n° 9, 1957, p. 1928.
(7) ROZANOVA, *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R.*, 26, n° 11, 1962, p. 1462.
(8) SLATTERY, *Congrès de Boston*, octobre 1964, p. 71.
(9) TRUMP, *Nuclear Instruments and methods*, 28, n° 1, 1964, p. 10.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MAGNÉTISME. — *Théorie de la relaxation des protons par diffusion Raman de magnons renormalisés dans le chlorure cuivrique hydraté antiferromagnétique.* Note de MM. **Joseph Seiden** et **Jean Marc Drocourt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Admettant que la contribution essentielle à la relaxation longitudinale des protons de $CuCl_2 . 2H_2O$ provient d'une diffusion Raman de magnons renormalisés par les spins nucléaires, on présente un calcul de T_1 pour des températures comprises entre 2 et 4°K.

1. Le chlorure cuivrique hydraté $CuCl_2 . 2H_2O$ est un cristal antiferromagnétique en dessous de $T_N = 4,33$°K. Le temps de relaxation T_1 des protons y a été mesuré entre 0 et 4°K en présence d'un champ magnétique extérieur et entre 0 et 1,3°K en l'absence de champ ([1]). Plusieurs auteurs ont donné une théorie de cette relaxation longitudinale ([2]), mais applicable seulement à des températures suffisamment basses pour que l'approximation des magnons soit valable ($T < 1,5$°K). Leurs calculs donnent pour T_1 l'ordre de grandeur correct, mais une variation nettement trop lente avec T. Il a été suggéré qu'en tenant compte du couplage entre spins électroniques et phonons on pourrait améliorer l'accord avec l'expérience ([3]), mais le couplage nécessaire se révèle anormalement fort.

On se propose ici d'évaluer T_1, à l'aide d'un modèle amélioré pour le système antiferromagnétique des ions Cu, dans le domaine de température $2 < T < 4$°K, où l'approximation ordinaire des magnons n'est pas valable et où aucun calcul de T_1 n'a encore été effectué. Dans ce premier travail, on se limite au cas du champ magnétique extérieur nul.

2. Soient $\vec{I}$ les spins nucléaires des protons, $\vec{S}$ les spins électroniques des ions Cu. On négligera pour évaluer T_1 les interactions dipolaires des protons entre eux. Chaque proton se trouve alors dans le champ dipolaire dû aux moments magnétiques des ions Cu qui, en première approximation, est le même en module pour tous les protons du cristal. Considérons un proton déterminé, son site sera pris comme origine O des coordinées. Soient $|m\rangle$ et $|n\rangle$ ses états propres dans le champ dipolaire moyen, $\overline{E}_m$ et $\overline{E}_n$ les énergies propres correspondantes. On trouve

$$(1) \qquad |m\rangle = \frac{A_+ \left|\frac{1}{2}\right\rangle + \left|-\frac{1}{2}\right\rangle}{\sqrt{|A_+|^2 + 1}}, \qquad |n\rangle = \frac{A_- \left|\frac{1}{2}\right\rangle + \left|-\frac{1}{2}\right\rangle}{\sqrt{|A_-|^2 + 1}};$$

$$(2) \qquad A_\pm = \frac{\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 + 4|\tau|^2}}{2\tau^*}; \qquad \overline{E}_{\substack{m\\n}} = \pm \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4|\tau|^2}}{2};$$

$$(3) \qquad \sigma = -2\beta_m \gamma \hbar \sum_l \frac{1}{r_l^3} \langle S_l^z \rangle (1 - 3\cos^2\theta_l), \qquad \tau = 3\beta_m \gamma \hbar \sum_l \frac{1}{r_l^3} \langle S_l^z \rangle \sin\theta_l \cos\theta_l \, e^{-i\varphi_l}.$$

L'axe des z est pris parallèle à l'aimantation spontanée des sous-réseaux. $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ sont les deux états propres de I^z. S_l est le spin électronique occupant le site l de coordonnées polaires r_l, θ_l, φ_l relativement à O. β_m, magnéton de Bohr; γ, rapport gyromagnétique du proton. L'aimantation spontanée de S_l est $2\beta_m\langle S_l^z\rangle$. La fréquence cyclique de résonance nucléaire est $\overline{\omega}_{mn}=\sqrt{\sigma^2+4|\tau|^2}/\hbar$, elle est proportionnelle à $|\langle S_l^z\rangle|$ en accord avec l'expérience.

3. La relaxation des protons est engendrée par les fluctuations du couplage dipolaire. La température de Debye étant grande devant T_N, les fluctuations efficaces proviennent des fluctuations d'aimantation des deux sous-réseaux. La relaxation est donc due au couplage

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} &V=\sum_l [S_l^z-\langle S_l^z\rangle]\,v_l,\\ &v_l=-2\beta_m\gamma\hbar\frac{1}{r_l^3}\left[I^z(1-3\cos^2\theta_l)-\frac{3}{2}(I^+e^{-i\varphi_l}+I^-e^{i\varphi_l})\sin\theta_l\cos\theta_l\right],\end{aligned}\right.$$

où ne figurent pas les composantes $S^{\pm}$ pour des raisons exposées plus bas. Par des raisonnements généralisant ceux d'Ayant [4] et de Van Hove [5] on montre qu'on peut mettre T_1 sous la forme

$$(5)\qquad \frac{1}{T_1}=\frac{2}{\hbar^2}\sum_{ll'}\langle n|v_{l'}|m\rangle\langle m|v_l|n\rangle\int_{-\infty}^{+\infty}dt\,e^{i\overline{\omega}_{mn}t}\langle S_{l'}^z(t)\,S_l^z(0)\rangle,$$

où $\hbar\overline{\omega}_{mn}<\varkappa T$. Les sommes sur ll' sont sur tous les spins électroniques. $\langle S_{l'}^z(t)\,S_l^z(0)\rangle$ est une corrélation d'espace-temps du type de Van Hove.

4. $CuCl_2.2H_2O$ appartient à la classe des cristaux rhombiques bipyramidaux. L'expérience montre que les spins Cu appartenant à un même plan $a-b$ donné quelconque sont tous parallèles entre eux, mais antiparallèles aux spins situés dans les deux plans $a-b$ immédiatement voisins du plan $a-b$ donné. Chaque spin Cu possède donc deux premiers voisins le long de l'axe c auxquels nous le supposons lié par un couplage d'échange antiferromagnétique et quatre seconds voisins dans le plan $a-b$ auxquels nous le supposons lié par un couplage d'échange ferromagnétique [6]. Nous avons donc, pour évaluer la corrélation (5), l'hamiltonien

$$(6)\qquad \mathcal{H}=2J\sum_{i,j}{}'\vec{S}_i.\vec{S}_j+J'\left[\sum_{i,i'}{}'\vec{S}_i.\vec{S}_{i'}+\sum_{j,j'}{}'\vec{S}_j.\vec{S}_{j'}\right],$$

ii' et jj' désignent des sites appartenant respectivement à l'un et l'autre des deux sous-réseaux. Le terme en J porte sur les premiers voisins, celui en J' sur les seconds voisins. Pour évaluer (5) pour le système défini par (6), il suffit de généraliser légèrement le traitement introduit par Seiden et Papoular [7], valable pour $J'=0$. A l'aide du changement de variable (6) de I, où maintenant le paramètre $\theta_{\vec{k}}$ est défini par

$$(7)\qquad \text{th}\,2\theta_{\vec{k}}=-\frac{J\Delta_{\vec{k}}}{Jz+J'(\Lambda_{\vec{k}}-z')},$$

l'hamiltonien (6) peut être mis sous la forme

$$(8)\quad \begin{cases} \mathcal{H} = \sum_k \hbar\overline{\omega}_{\vec{k}}(\mathrm{T}) \left[\alpha^*_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}} + \beta^*_{\vec{k}}\beta_{\vec{k}}\right] + \text{termes constants}; \\ \hbar\overline{\omega}_{\vec{k}}(\mathrm{T}) = 2\,|\langle S^z\rangle|\sqrt{\left[\mathrm{J}z + \mathrm{J}'\left(\Lambda_{\vec{k}} - z'\right)\right]^2 - \mathrm{J}^2\Delta^2_{\vec{k}}}, \end{cases}$$

z, nombre de premiers voisins ($z = 2$); z', nombre de seconds voisins ($z' = 4$)

$$(9)\quad \Delta_{\vec{k}} = \sum_{\delta} e^{i\vec{k}.\vec{\delta}}, \qquad \Lambda_{\vec{k}} = \sum_{\lambda} e^{i\vec{k}.\vec{\lambda}},$$

$\vec{\delta}$, rayon vecteur d'un spin à ses premiers voisins; $\vec{\lambda}$, rayon vecteur d'un spin à ses seconds voisins. α^*_k, β^*_k, α_k, β_k, opérateurs respectivement de création et d'annihilation d'un *magnon renormalisé* d'énergie $\hbar\overline{\omega}_k$. *Les expressions des corrélations de spin explicitement données dans* I *demeurent ici valables à condition d'y remplacer* ω_k *par* $\overline{\omega}_k$ *donné par* (8) *et* θ_k *par la valeur* (7); nous ne les réécrivons pas ici à cause de leur longueur. Ainsi se trouve donc résolu en principe le calcul de T_1.

5. Dans (4) et (5), nous avons retenu les termes en S^z, mais négligé ceux en $S^{\pm}$. (I.6) montre que S^+ et S^- sont des fonctions linéaires de α^*, α, β^*, β alors que S^z est une fonction bilinéaire de ces variables. Les termes en $S^{\pm}$ régissent donc des processus *directs* de relaxation dans lesquels un spin I se retourne avec émission (ou absorption) d'un magnon (8). Lorsque la température n'est pas très basse, ces processus sont peu efficaces devant ceux où un spin I se retourne, un magnon est absorbé et un autre émis, c'est-à-dire où le retournement de I s'accompagne d'une diffusion Raman de magnons renormalisés (8). Ces processus *Raman* ne sont permis que par les termes en S^z (4) de l'interaction dipolaire. L'existence d'un champ d'anisotropie [négligé ici dans (6)] créerait un « gap » $g(\mathrm{T})$ dans le spectre d'énergies renormalisées du système antiferromagnétique et lorsque $g(\mathrm{T}) > \hbar\overline{\omega}_{mn}$, les processus directs seraient interdits puisqu'ils ne pourraient conserver l'énergie.

6. Utilisant (I.16), (I.20) et (5), on voit que T_1 est de la forme

$$(10)\quad \frac{1}{\mathrm{T}_1} = \left(\frac{\langle S^z\rangle}{S}\right)^2 \sum_{ll'} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\overline{\omega}_{mn}t} \int_Z \int_Z d^3k\, d^3k' \langle n_k\rangle \langle n_{k'}+1\rangle e^{i(\overline{\omega}_k - \overline{\omega}_{k'})t} \mathrm{F}_{ll'}(k, k')$$

$$= 2\pi \left(\frac{\langle S^z\rangle}{S}\right)^2 \sum_{ll'} \int_Z \int_Z d^3k\, d^3k'\, \delta(\overline{\omega}_{mn} + \overline{\omega}_k - \overline{\omega}_{k'}) \langle n_k\rangle \langle n_{k'}+1\rangle \mathrm{F}_{ll'}(k, k'),$$

où $\langle n_k\rangle = \left(e^{\hbar\overline{\omega}_k/\varkappa\mathrm{T}} - 1\right)^{-1}$ et $\mathrm{F}_{ll'}(k, k')$ ne dépend pas de T. Les intégrales portent sur la première zone de Brillouin Z de l'un des sous-réseaux. Plaçons-nous maintenant dans le domaine de température $\mathrm{T} \gtrsim 3^{\circ}\mathrm{K}$. La principale contribution à T_1 dans (10) provient alors des modes k, k' dont la longueur d'onde n'est pas grande $-|k|.|\delta| \simeq 1$, $|k'|.|\delta| \simeq 1-$ et pour lesquels $\hbar\overline{\omega}_k/\varkappa\mathrm{T} < 1$, $\hbar\overline{\omega}_{k'}/\varkappa\mathrm{T} < 1$. La présence d'un gap g dû au

champ d'anisotropie ou son absence induite par le couplage entre spins électroniques et phonons n'ont donc que peu d'importance ici. Désignons par $\eta(\omega)\,d\omega$ le nombre de magnons non renormalisés (c'est-à-dire pour $T = 0$) dont les fréquences sont comprises entre ω et $\omega + d\omega$, il vient

$$(11)\qquad \frac{1}{T_1} = 2\pi\left(\frac{\langle S^z\rangle}{S}\right)^2 \sum_{ll'} \int_Z \int_Z d\omega\, d\omega'\, \eta(\omega)\, \eta(\omega') \times \delta\left[\frac{|\langle S^z\rangle|}{S}(\omega_{mn} + \omega - \omega')\right] \frac{(\varkappa T)^2}{\hbar^2 \omega\omega'} \left(\frac{S}{\langle S^z\rangle}\right)^2 \tilde{F}_{ll'}(\omega, \omega')$$
$$\cong 2\pi \sum_{ll'} \int_Z d\omega\, \eta(\omega)\, \eta(\omega_{mn} + \omega) \frac{(\varkappa T)^2}{\hbar^2 \omega(\omega_{mn} + \omega)} \left|\frac{S}{\langle S^z\rangle}\right| \tilde{F}_{ll'}(\omega, \omega_{mn} + \omega),$$

où $\tilde{F}_{ll'}(\omega, \omega')$ est la valeur moyenne de $F_{ll'}(k, k')$ sur les surfaces $\omega = \text{Cte}$, $\omega' = \text{Cte}$, $\omega_{mn} = \overline{\omega}_{mn}(T = 0)$. Pour déduire (11) de (10), on a utilisé les relations $\langle n_k \rangle \simeq \langle n_k + 1 \rangle \simeq \varkappa T / \hbar \overline{\omega}_k$. On a donc, pour $T \gtrsim 3^\circ K$, la relation de proportionnalité

$$(12)\qquad \frac{1}{T_1} \sim T^2 \left|\frac{S}{\langle S^z\rangle}\right|$$

valable pourvu que $\overline{\omega}_k \tau_k(T) \gg 1$, où $\tau_k(T)$ représente la durée de vie du magnon renormalisé k, donc pourvu que T ne devienne pas trop voisin de T_N, pratiquement pourvu que $3 \lesssim T \lesssim 4^\circ K$.

7. L'ordre de grandeur de T_1 calculé à l'aide de (11) est correct pour $T = 1{,}3^\circ K$. Les mesures effectuées en présence d'un champ magnétique donnent, entre 3 et $4^\circ K$, $T_1 \sim T^{-3,1}$ ce qui constitue une variation un peu plus lente que celle prédite par (12) en l'absence de champ. L'expérience montre qu'entre 0 et $1{,}3^\circ K$, la variation de T_1 en fonction de T n'est que peu affectée par la présence d'un champ et ce fait demeure probablement vrai tant que $|\langle S^z\rangle|/S$ garde une valeur appréciable devant 1. En ce sens, on peut dire qu'on possède une vérification expérimentale approximative de (12).

(1) Hardeman, Poulis, Van der Lugt et Hass, *Physica*, 23, 1957, p. 907; 24, 1958, p. 280.
(2) T. Moriya, *Progr. Theor. Phys.*, 16, 1956, p. 23; J. Van Kranendonk et M. Bloom, *Physica*, 22, 1956, p. 545.
(3) P. Pincus et J. Winter, *Phys. Rev. Let.*, 7, 1961, p. 269.
(4) Y. Ayant, *Thèse*, Paris, 1954.
(5) L. Van Hove, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 249.
(6) W. Marshall (*Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 159) a utilisé le même modèle, mais avec un couplage d'Ising.
(7) J. Seiden et M. Papoular, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3838; désigné ici en abrégé par I.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Variation de la susceptibilité magnétique du fer, du gadolinium et du nickel au voisinage du point de Curie.* Note (*) de M. **Gérard Develey**, transmise par M. Louis Néel.

Nous vérifions expérimentalement qu'au voisinage du point de Curie θ_f, la susceptibilité χ du fer, du gadolinium et du nickel obéissent à la relation $(1/\chi)^n = p(t - \theta_f)$, avec $n = 3/4$ pour le fer et le nickel et $6/7$ pour le gadolinium.

L'expérience montre que la transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique se fait avec variation continue de l'aimantation à champ constant. Les premières expériences dans ce domaine, relativement anciennes [(1), (2), (3)] furent interprétées par les fluctuations du champ moléculaire de Weiss (4). Depuis, la considération des modèles d'Ising et d'Heisenberg a conduit à exprimer la susceptibilité magnétique sous forme d'une série dont les premiers termes ont été calculés [(5), (6)]. L'application des approximants de Padé à ces développements en série [(7), (8), (9)] conduit à une loi de variation au voisinage du point de Curie ferromagnétique de la forme : $(1/\chi)^n = p(t - \theta_f)$, avec $n = 3/4$ dans le modèle d'Heisenberg.

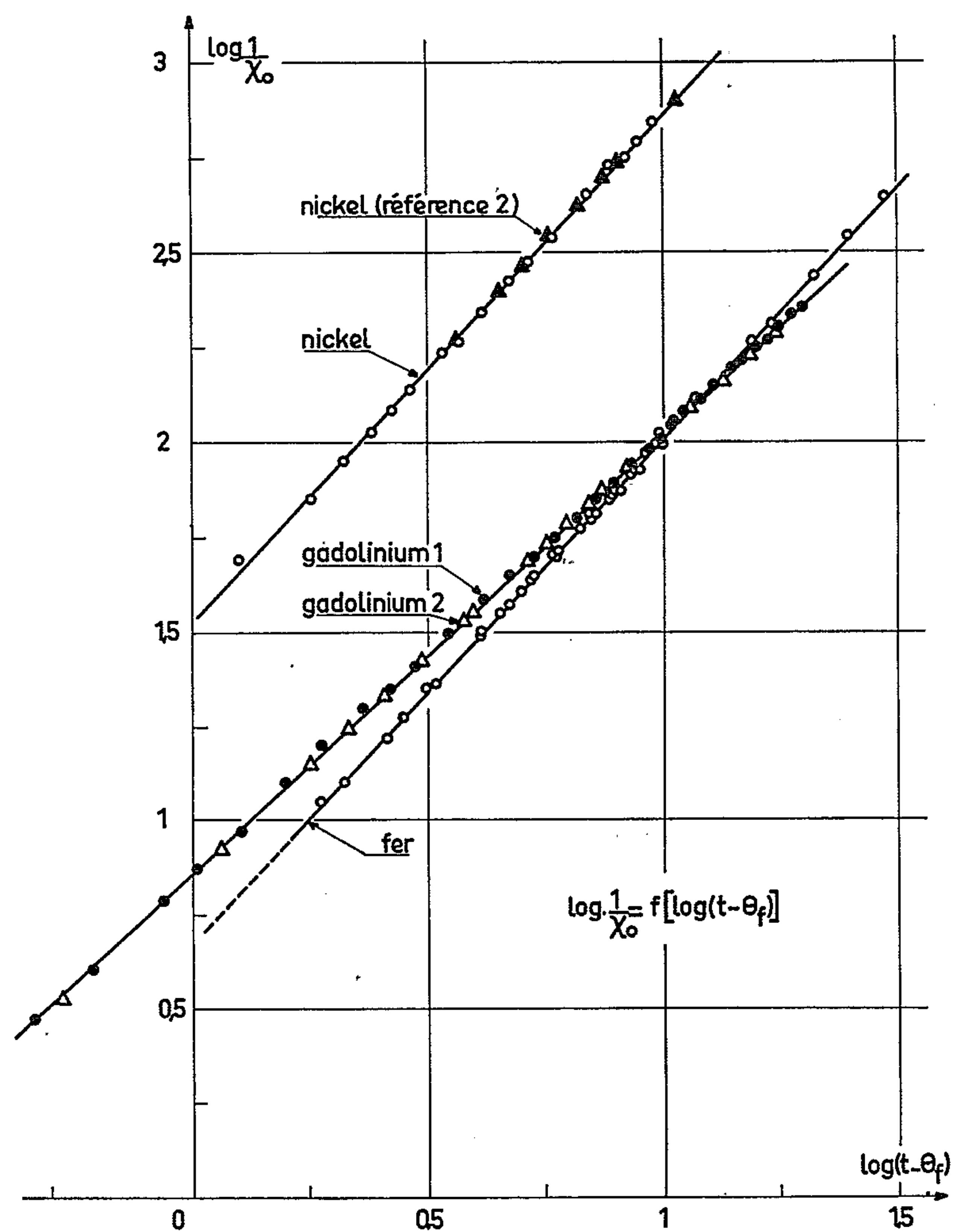
Les résultats présentés dans cette Note concernent la variation thermique de la susceptibilité, extrapolée à champ nul, du fer, du gadolinium et du nickel au voisinage de leur point de Curie.

Les échantillons étudiés sont d'une pureté supérieure à 99,9 %. Le fer a été préparé par fusion de zone au Centre d'Études nucléaires de Grenoble. Le gadolinium n° 1 provient de Lindsay (LT 0427, U. S. A.), le gadolinium n° 2 de Johnson-Matthey (M. 140 1963, Angleterre) : ils contiennent tous deux moins de 1 ‰ d'impuretés sous forme de terres rares. Le nickel a été préparé par Gilby Fodor (France).

La susceptibilité magnétique est mesurée à l'aide d'une balance de translation dans des champs extérieurs variables jusqu'à 600 Oe. Les températures sont repérées par thermocouple (Pt, Rh-Pt à 10 % de rhodium pour le fer, Cu-constantan pour le gadolinium et le nickel) et les forces électromotrices au potentiomètre : les différences de température sont définies avec une précision supérieure à 0°,01.

La mesure de la variation de la susceptibilité, à température constante et dans des champs variables, permet d'extrapoler avec précision la valeur de la susceptibilité χ en champ nul. La variation thermique de χ permet de déterminer la température de Curie ferromagnétique θ_f. Si l'on porte $\log 1/\chi$ en fonction de $\log(t - \theta_f)$, on obtient, dans un certain intervalle de température, une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $(1/n)\log p$ (*fig.*). Le tableau suivant donne les valeurs de θ_f, de n, de p, ainsi que la zone de température explorée et le domaine où la loi $(1/\chi)^n = p(t - \theta_f)$ est valable.

	θ_f °C.	$\frac{1}{n}$.	p.	Zone (°C) d'expérience.	Zone (°C) de validité.
Fe.....	768,8	1,33 ± 0,03	3,26 ± 0,08	35	770,7-805,7
Gd 1...	19,85	1,16 ± 0,02	5,62 ± 0,16	20	20,4-35,4
Gd 2...	19,36	1,17 ± 0,01	5,57 ± 0,11	18	20,8-38,8
Ni.....	358,0	1,32 ± 0,02	13,97 ± 0,31	10	359,7-369,7



Les valeurs déterminées pour le fer et le nickel coïncident très bien, soit avec les mesures de L. Néel ([2]), soit avec les récentes publications de J. Noakes et A. Arrott ([10]), de S. Arajs et R. V. Colvin ([11]), de L. Passell et de K. Blinowski ([12]), de J. S. Kouvel et M. E. Fisher ([13]). Par contre, pour le gadolinium, l'exposant n est beaucoup plus proche de 6/7 que de 3/4, valeur récemment donnée par C. D. Graham ([14]).

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) P. Weiss et R. Forrer, *Ann. Phys.*, 5, 1926, p. 153.
([2]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 7, 1935, p. 27.
([3]) H. H. Potter, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 146, 1934, p. 362.
([4]) L. Néel, *Ann. Phys.*, 18, 1932, p. 5.

(5) G. S. Rushbrooke et P. J. Wood, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 257.
(6) C. Domb et M. F. Sykes, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 168.
(7) G. A. Baker, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 768.
(8) G. A. Baker, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 99.
(9) J. Gammel, W. Marshall et L. Morgan, *Proc. Roy. Soc.*, A, 275, 1963, p. 257.
(10) J. E. Noakes et A. Arrott, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 931.
(11) S. Arajs et R. V. Colvin, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2424.
(12) L. Passell, K. Blinowski, T. Brun et P. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 933.
(13) J. S. Kouvel et M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. A 1626.
(14) C. D. Graham, Rapport n° 64-RL 3822 M de General Electric Company.

(Laboratoire de Physique industrielle, Institut Polytechnique, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur la torche de haute fréquence dans l'argon à des pressions inférieures à* 1 atm. Note (*) de M. **Teodor Bohăţiel**, transmise par M. Horia Hulubei.

Cette Note tâche d'établir les principaux phénomènes qui entretiennent cette décharge.

La figure 1 représente le dispositif ayant servi aux expériences [(1), (2)]. Nous avons mesuré la longueur l de la torche en fonction de la pression p, de la tension V_a et de la distance d entre les électrodes. Les expériences ont été répétées pour les fréquences de 8, 9, 15, 21 et 32,8 MHz. La longueur et le volume de la flamme augmentent lorsque la pression de l'argon diminue. La luminosité de la décharge diminue aussi. Dans le noyau central apparaissent les plasmoïdes, des maximums lumineux globulaires équidistants, très brillants.

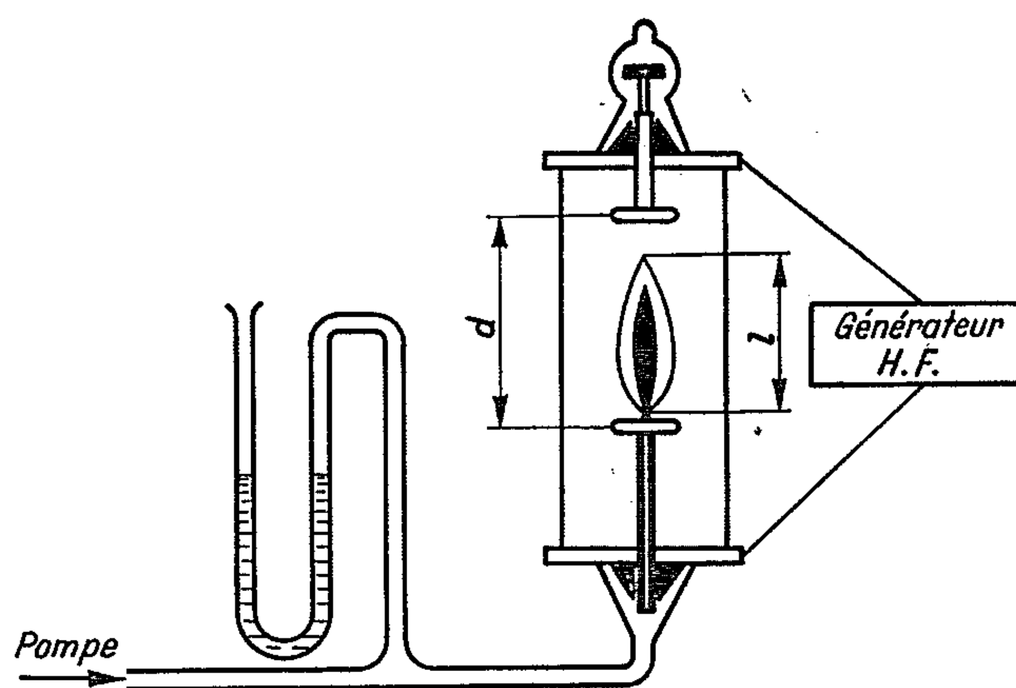


Fig. 1.

Parmi les diverses formes de la torche, on remarque l'aspect filiforme et celui en forme de bouchon séparé de l'électrode supérieure par un espace obscur.

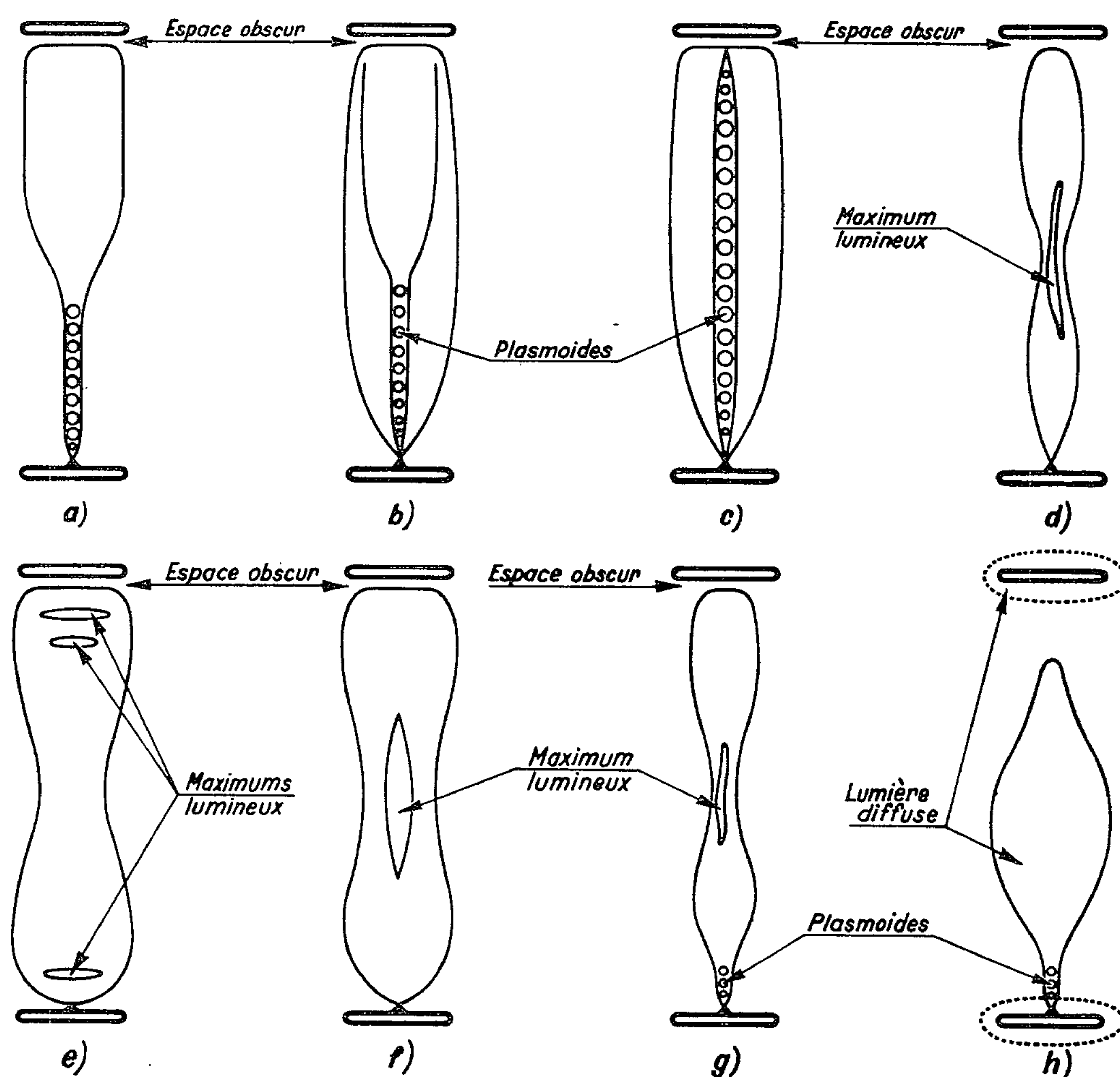
Les données expérimentales :

A. A 8 MHz. Pour $d = 22$ cm, $p = 4$ mm Hg et $V_a = 3\,200$ V, $l = 19,5$ cm. Sur un fuseau lumineux qui commence de la pointe en tungstène, on observe 7-8 plasmoïdes (*fig. a*). Pour $d = 19$ cm, $p = 2$ mm Hg et $V_a = 2\,300$ V, la flamme a l'aspect de la figure *b*.

B. A 9 MHz. Pour $d = 19$ cm, $p = 2$ mm Hg, et $V_a = 4\,000$ V, $l = 18$ cm. Dans le noyau central qui traverse la torche de bas en haut on voit les plasmoïdes (*fig. c*). Pour $d = 19$ cm, $p = 42$ mm et $V_a = 2\,800$ V (*fig. d*) on observe un maximum au milieu de la flamme.

C. A 15,5 MHz. Pour $d = 19$ cm, $p = 2$ mm Hg, $V_a = 2\,000$ V et pour $p = 4$ mm et $V_a = 2\,000$ ou $2\,500$ V, la décharge prend respectivement l'aspect des figures *e* et *f*.

D. A 21 MHz. Pour $d = 14$ cm, $p = 42$ mm Hg et V_a 1600 V, la flamme garde l'aspect classique.



Pour $d = 19$ cm, $p = 42$ mm Hg et $V_a = 2\,800$ V, on retrouve la forme de la figure *d* obtenue pour exactement les mêmes paramètres à l'exception de la fréquence qui était de 9 MHz (*fig. g*). On voit une colonne de plasmoïdes à sa base.

E. A 32,8 MHz. Pour $d = 22$ cm, $p = 46$ mm et $V_a = 2\,000$ V une torche de 12 cm commence à partir d'une colonne de plasmoïdes (*fig. h*).

En diminuant la distance entre les électrodes on obtient des torches semblables. Les électrodes sont entourées d'une couche lumineuse diffuse.

Ces résultats expérimentaux, similaires aux phénomènes observés dans la torche dans l'air conduisent aux mêmes conclusions.

Pourtant il y a une différence entre la structure de la torche dans l'argon et la torche dans l'air. A la place des plasmoïdes sphériques très brillants observables dans l'argon, dans l'air on observe des stratifications planes beaucoup moins brillantes ([2]). Les plasmoïdes sont dus à l'excitation des atomes tandis que dans l'air la lumière émise est due à l'excitation des molécules. Dans ce dernier cas on observe surtout le spectre de bande.

1. Comme pour l'air, l'excitation thermique seule ne peut pas expliquer la grande augmentation du volume de la torche lorsque la pression de l'argon diminue. Dans le cas de l'excitation thermique, qui exige une certaine température, la torche devrait s'éteindre vu que la température diminue au fur et à mesure que le volume augmente. La torche diminue en éclat et la densité des ions décroît aussi, l'énergie totale absorbée du générateur restant approximativement constante.

2. Le phénomène principal dans la torche de haute fréquence dans l'argon est l'excitation électrique. A des pressions basses le parcours libre moyen des électrons et des ions augmente donc l'énergie absorbée du champ électrique entre deux chocs consécutifs augmente.

D'autres causes peuvent intervenir, mais avec un rôle secondaire [([3]), ([4])].

3. L'apparition des plasmoïdes brillants ne saurait être expliquée par l'excitation thermique mais s'explique par des phénomènes de propagation dans les gaz ionisés ([5]).

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) Bohăţiel Teodor, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3642.

([2]) Bohăţiel Teodor, *Revue Roumaine de Physique*, 9, n° 4, 1964.

([3]) I. D. Cobine et D. A. Wilbur, *J. Appl. Phys.*, 2, n° 6, 1951, p. 835.

([4]) A. von Engel, *Nature*, n° 4931, mai 1964.

([5]) Th. V. Ionescu, *J. Phys. Rad.*, 5, 1934, p. 578.

(*Université de Bucarest,*
Faculté de Physique, Laboratoire d'électricité.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Essai d'amplification d'une onde U. H. F. par un phénomène d'interaction entre un faisceau électronique et un plasma.* Note (*) de M. **Pham-Tu-Manh**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons ici d'étudier l'interaction entre un faisceau d'électrons et un plasma, en vue de son application à l'amplification d'un signal hyperfréquence. Le faisceau, modulé en vitesse par le signal U. H .F., traverse un tube de verre et ionise le gaz qui y est contenu sous faible pression. Le plasma ainsi formé agit, dans certaines conditions, sur le faisceau pour en renforcer la modulation et l'on recueille le signal amplifié à la sortie du plasma.

Le faisceau est modulé en vitesse par un tronçon d'hélice de 4 mm de diamètre et d'environ 50 mm de long, placé à l'intérieur d'un tube de pyrex (*fig.* 1). Le signal U. H. F. à amplifier est injecté sur une deuxième hélice spiralée en sens inverse de la première et placée à l'extérieur du tube. Ce couplage par hélice permet de couvrir une bande de fréquence s'étendant de 1,5 à 3,5 GHz. Enfin, un second système en tout point semblable au premier est utilisé à la sortie du plasma pour en extraire le signal amplifié.

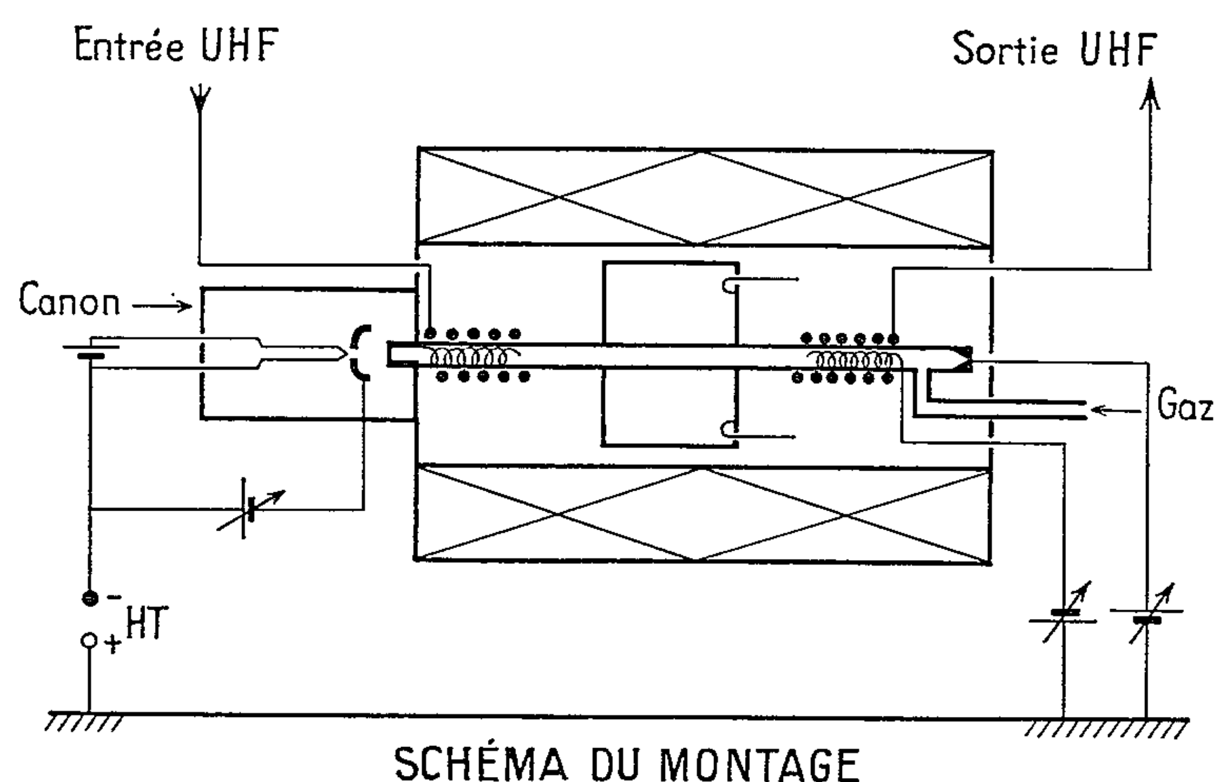


Fig. 1.

Le faisceau est accéléré à 1200 V, ce qui lui donne une vitesse sensiblement égale à la vitesse de l'onde dans l'hélice, et a une intensité de 10 à 15 mA, le canon pouvant débiter jusqu'à 50 mA. Différents gaz, admis à une pression variant de 1.10^{-4} à 1.10^{-2} torr, ont été utilisés, mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec le xénon.

Afin de relier ces résultats à la densité du plasma, nous avons mesuré la densité moyenne dans la colonne par la méthode de glissement de fré-

quence d'une cavité résonnante. La cavité cylindrique, excitée suivant le mode TM_{010} et traversée suivant son axe par le tube de verre, est située à mi-distance des deux hélices (*fig.* 1) et l'ensemble canon-tube-cavité est placé à l'intérieur d'une bobine magnétique pouvant donner un champ longitudinal homogène variable de 0 à 2 000 Oe.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence plusieurs domaines d'interaction, selon les valeurs respectives de f_c, f_p et f_M.

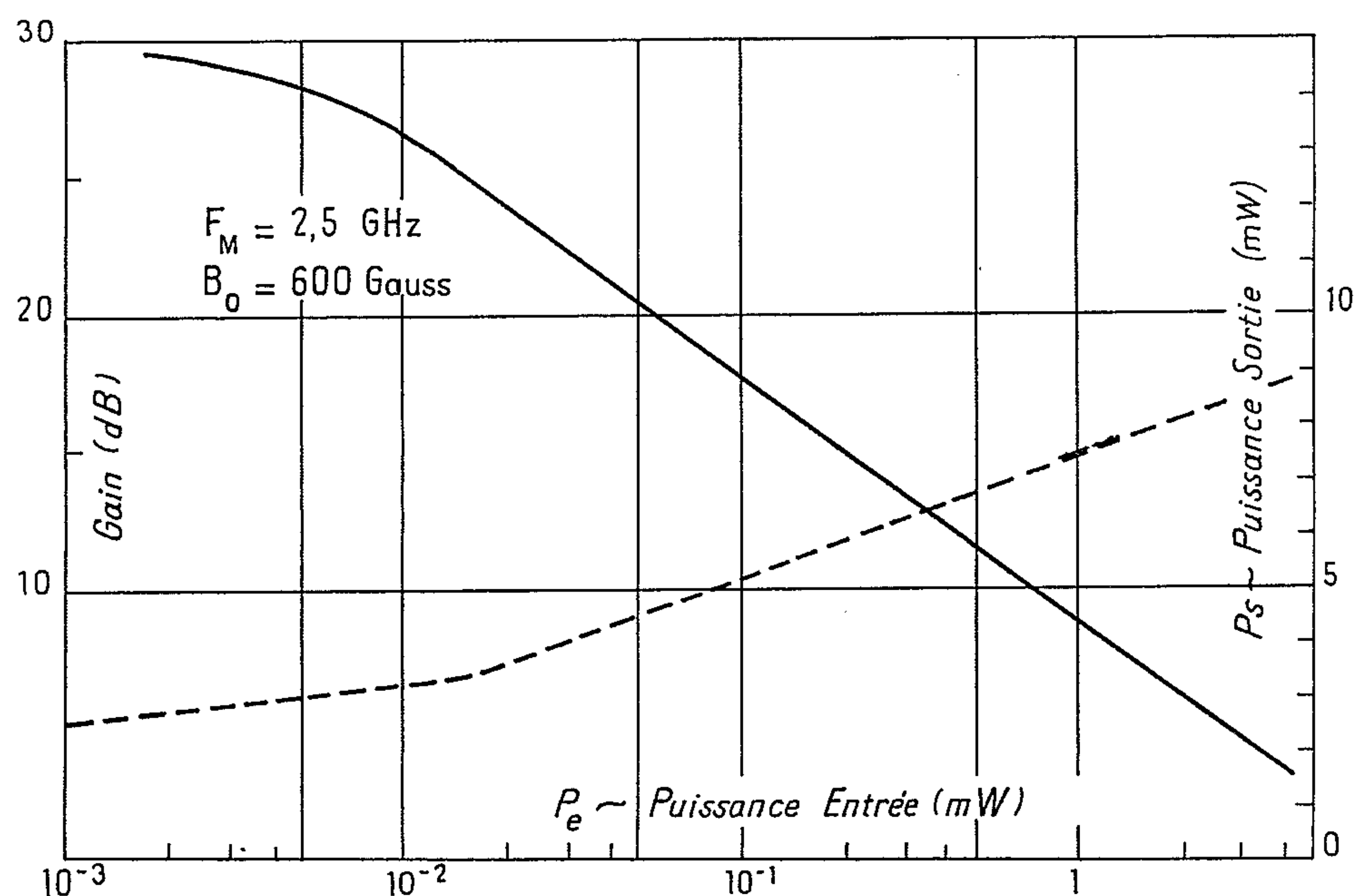


Fig. 2.

1. f_c, $f_p < f_M < f_H$, avec $f_H = (f_c^2 + f_p^2)^{1/2}$ et : f_c, fréquence cyclotron; f_p, fréquence de plasma; f_M, fréquence de modulation. — Si l'on se réfère au diagramme de dispersion d'un système faisceau-plasma en présence de champ magnétique [*voir* par exemple ([1])], on peut s'attendre à observer une interaction entre l'onde cyclotron lente du faisceau et l'onde inverse du plasma. Un tel couplage a été effectivement observé; il a lieu à une fréquence comprise entre f_c (ou f_p, suivant qu'on a $f_c > f_p$, ou $f_c < f_p$) et f_H; lorsque f_c tend vers f_p, le domaine de couplage devient égal à $f_c < f < f_c\sqrt{2}$. Le tableau I résume quelques résultats de mesure, f_{pM} désignant ici la fréquence de plasma correspondant à l'amplification maximale (fréquences exprimées en gigahertz) :

TABLEAU I.

f_M.	f_c.	f_{pM}.	G_{max} (dB).
1,565.......	1,54	0,63	16
1,85........	1,7	1,0	21
2,35........	2,24	0,8	11
2,37.	1,7	1,5	12

Nous avons observé que le gain obtenu variait avec la puissance H. F. du signal d'entrée. La figure 2 donne l'allure générale de la variation du gain et de la puissance de sortie P_s en fonction de la puissance P_e de modulation à l'entrée.

2. $f_M < f_c, f_p$. — La fréquence d'interaction est très inférieure à la fois à la fréquence de plasma et à la fréquence cyclotron. On observe cette fois une interaction entre le mode cyclotron lent du faisceau et le mode direct du plasma. La figure 3 donne un exemple d'une mesure de gain et de fréquence plasma dans ces conditions.

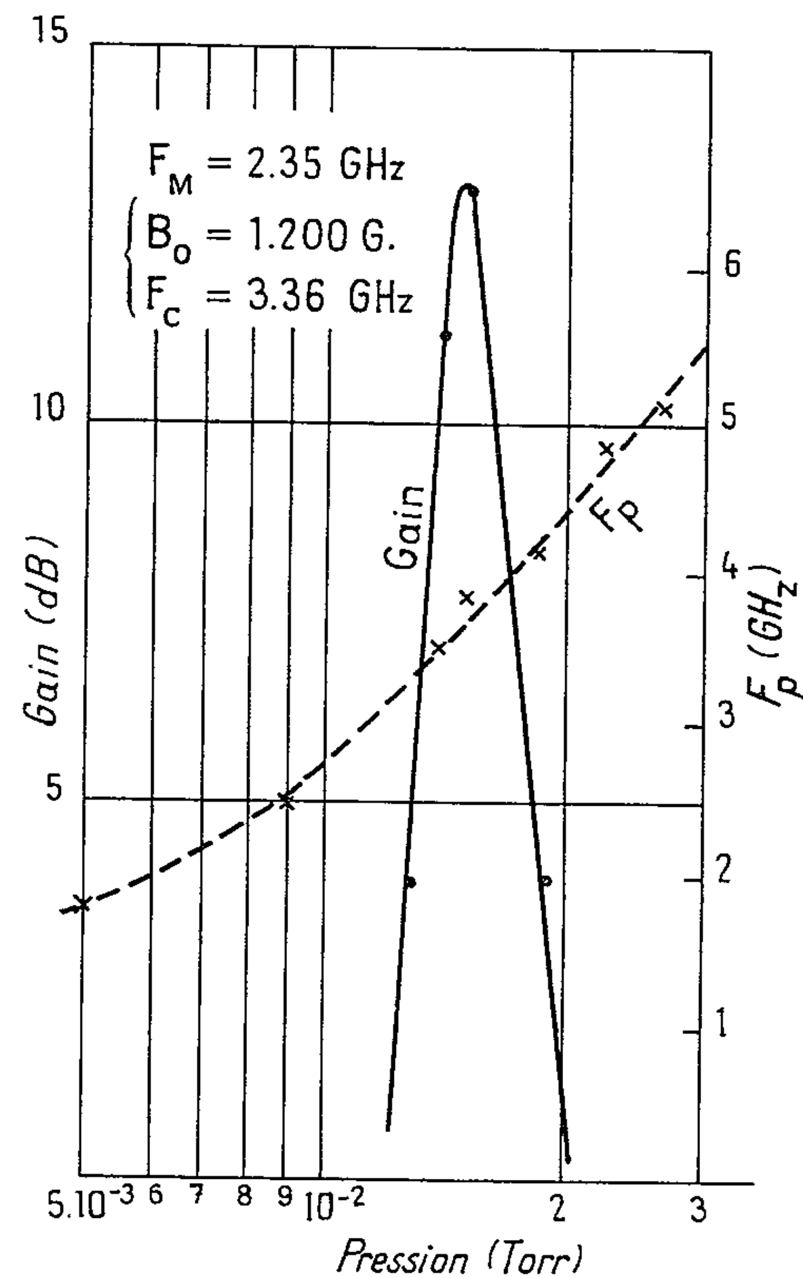


Fig. 3.

3. $f_p \approx f_c, f_M > f_p, f_c$. — Nous avons observé à plusieurs reprises de forts gains lorsque la fréquence de plasma est voisine de la fréquence cyclotron, la fréquence de modulation étant alors *nettement supérieure* à ces deux dernières :

Tableau II.

f_M.	f_c.	f_{pM}.	G_{max} (dB).
2,00........	1,12	1,15	15
2,05........	1,1	1,0	>18
2,35........	1,4	1,4	25

Cette interaction ne semble pas rentrer dans le cadre de la théorie classique du couplage des modes faisceau-plasma et n'a pas encore été signalée. Elle est extrêmement critique en fonction du champ magnétique, et une très faible variation de ce champ amène la suppression du signal U.H.F. en même temps que l'apparition de rayonnements très intenses. L'étude systématique de ces rayonnements n'a pas encore été faite, mais des mesures approchées indiquent qu'ils se produisent au voisinage de la fréquence cyclotron.

En conclusion, nous avons obtenu des gains égaux ou supérieurs à 30 dB, auxquels il faut ajouter environ 20 dB dus aux pertes de l'appareil lorsqu'il fonctionne sans plasma, et ceci pour une longueur d'interaction de 15 cm. Ce gain global d'environ 3 dB/cm se situe dans les limites des valeurs trouvées par différents auteurs [(2), (3), (4)].

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) W. D. Getty et L. D. Smullin, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 3421.
(2) G. D. Boyd, R. W. Gould et L. M. Field, *Proc. Inst. Radio Engs.*, 49, 1961, p. 1906.
(3) M. T. Vlaardingerbroek et K. R. U. Weimer, *Tijdschr. Ned. Radio Gen.*, 29, 1964, p. 73.
(4) M. A. Allen et G. S. Kino, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 163.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences,*
Bâtiment n° 220, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'échauffement des machines électriques tournantes en service intermittent.* Note (*) de M. **Max Marty**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude théorique expérimentale de l'échauffement limite en service intermittent périodique en fonction du facteur de marche et du régime. On en déduit qu'à partir de deux essais, l'un d'échauffement, l'autre de refroidissement, il est possible de prévoir la puissance maximale à demander à une machine pour un facteur de marche donné (quelconque).

L'étude de l'échauffement des machines, en considérant certains éléments comme « thermiquement indépendants », conduit à une solution exponentielle. Avec cette même hypothèse, il est possible de calculer à l'aide d'une expression relativement simple, l'échauffement limite en service intermittent en fonction du facteur de marche, du régime et de la durée totale du cycle, en tenant compte de ce que

$$T_1 = fT \qquad \text{et} \qquad T_2 = T(1-f).$$

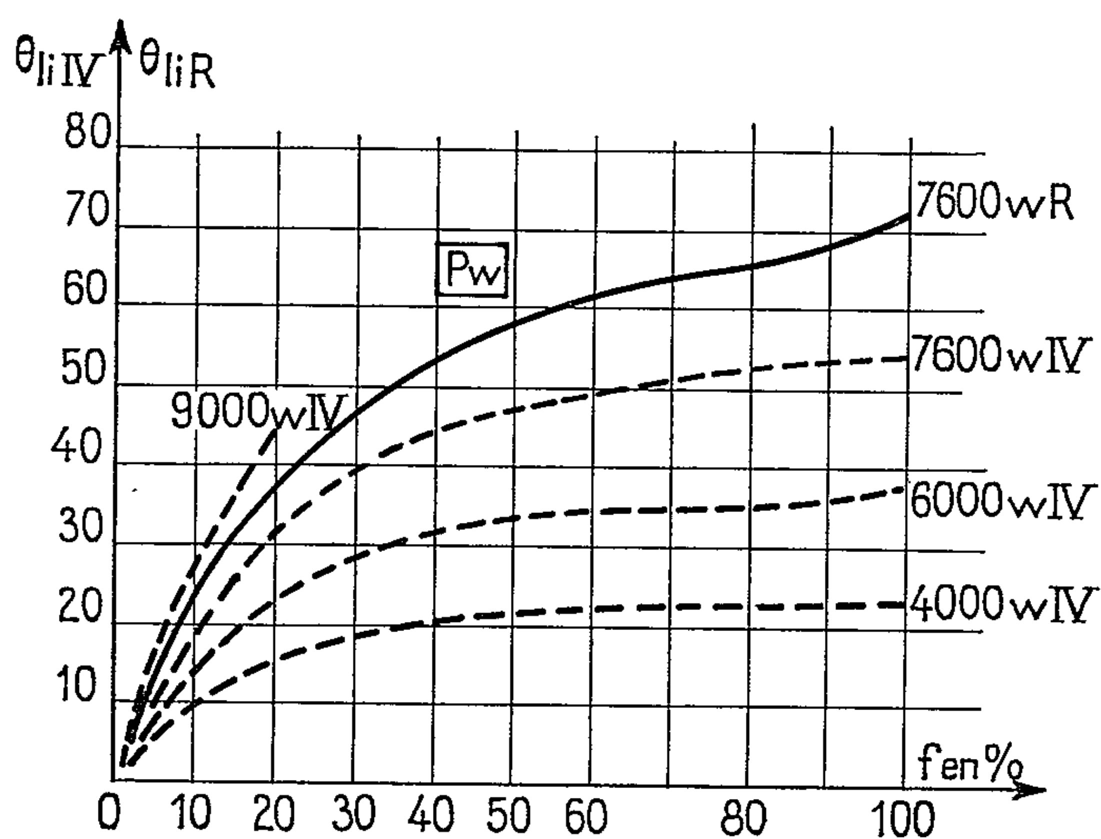


Fig. 1.

a. Service intermittent périodique. — Si les temps T_1 de marche et T_2 d'arrêt sont petits, on peut confondre la courbe et sa tangente et écrire :

$$\left(\frac{d\theta_e}{dt}\right)_t T_1 = -\left(\frac{d\theta_r}{dt}\right)_{t'} T_2, \qquad \theta_e = \theta_l\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right);$$

$$(\theta_e)_t = (\theta_r)_{t'} = \theta_{li}, \qquad \theta_r = \theta_l\, e^{-\frac{t}{\tau_2}}.$$

Système à deux inconnues t et t' dont la résolution donne :

$$\theta_{li} = \frac{\theta_l}{1 + \frac{T_2}{T_1}\frac{\tau_1}{\tau_2}}.$$

Si les temps T_1 de marche et T_2 d'arrêt sont grands, on peut écrire

$$(\theta_e)_t - (\theta_e)_{t-T_1} = (\theta_r)_{t'} - (\theta_r)_{t'+T_2}$$

$$(\theta_e)_t = (\theta_r)_{t'} = \theta_{li}, \qquad \text{d'où} \quad \theta_{li} = \frac{\theta_l}{1 + \frac{1 - e^{-\frac{T_2}{\tau_2}}}{e^{\frac{T_1}{\tau_1}} - 1}}.$$

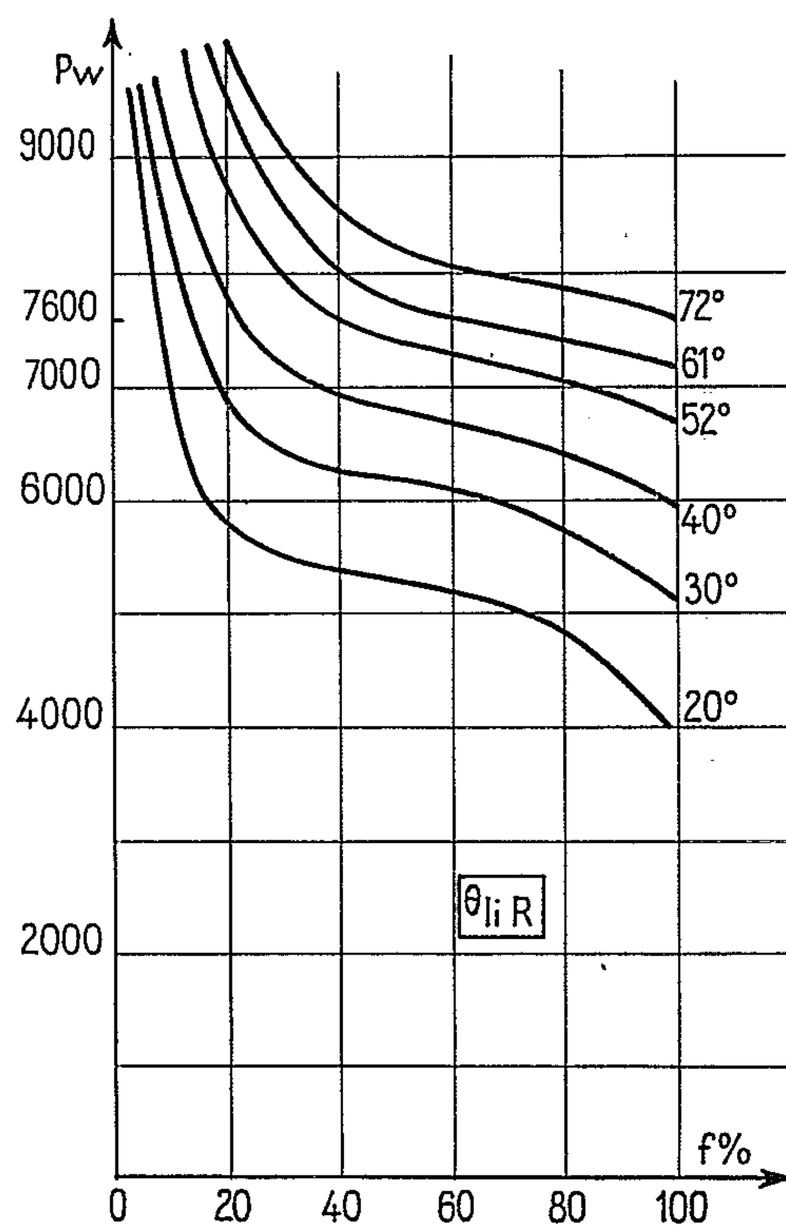


Fig. 2.

b. Service ininterrompu à charge intermittente. — Alternance de temps T_1 de fonctionnement à régime constant P et de temps T_2 de fonctionnement à vide P'. La résolution d'un système analogue au précédent donne

$$\theta_{li} = \theta_l \left[1 - \frac{\theta_l - \theta'_l}{\theta_l} \frac{1}{1 + \frac{e^{\frac{T_1}{\tau_1}} - 1}{1 - e^{-\frac{T_2}{\tau_2}}}} \right].$$

Le calcul fait pour un service intermittent périodique et pour un service ininterrompu à charge intermittente peut s'étendre facilement à un service type quelconque.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement n'étant pas des exponentielles simples, il est cependant possible d'utiliser les relations précédentes en choisissant convenablement les valeurs de τ_1 et τ_2. Parmi les exponentielles simples ayant le même échauffement limite que la courbe expérimentale, il en existe une rendant le plus petit possible l'écart maximal entre la courbe expérimentale et l'exponentielle. C'est l'approximation au sens de Tchebycheff. La détermination de cette exponentielle est relativement simple en coordonnées semi-logarithmiques.

Application au service intermittent périodique. — Nous avons montré, dans une Note précédente [1], que la sous-tangente des courbes expérimentales d'échauffement était variable et que sa valeur à l'instant initial $(\tau)_0$ dépendait de la puissance de fonctionnement. On peut en conclure que dans un service intermittent périodique, le fait de fixer la puissance P de fonctionnement pendant le temps de marche, entraîne des valeurs bien déterminées de τ_1 et τ_2. Par ailleurs, à chaque valeur de P correspond une valeur de l'échauffement limite θ_l en service continu.

Ayant déterminé τ_1, τ_2 et θ_l correspondant à un régime donné, l'échauffement limite en intermittent θ_{li} peut être calculé pour un facteur de marche quelconque. La figure 1 représente pour une machine asynchrone en fonction du facteur de marche, les échauffements limites d'un point du stator à diverses puissances (en pointillé) et du rotor à 7 600 W (en trait plein). Les tableaux I, II, III et IV comparent les échauffements limites mesurés à ceux déduits du calcul. Les valeurs de τ_1 et τ_2 étant déterminées comme précisé ci-dessus.

TABLEAU I.

	Facteur de marche	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
$\theta_{li\,\text{IV}}$	mesuré	15,3	20,2	22,3	22,3
	calculé	15,6	19,85	21,45	22,4

Puissance, 4 000 W; $\theta_l = 23^\circ$; $\tau_1 = 19$ mn; $\tau_2 = 130$ mn.

TABLEAU II.

	Facteur de marche	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
$\theta_{li\,\text{IV}}$	mesuré	22,9	31,2	34,3	34,5
	calculé	24,3	31,6	34,8	36,5

Puissance, 6 000 W; $\theta_l = 37^\circ,3$; $\tau_1 = 21$ mn; $\tau_2 = 130$ mn.

TABLEAU III.

	Facteur de marche	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
$\theta_{li\,\text{IV}}$	mesuré	30,9	43,9	49,1	52,2
	calculé	33,5	44,6	49,9	52,5

Puissance, 7 600 W; $\theta_l = 54^\circ,1$; $\tau_1 = 24$ mn; $\tau_2 = 130$ mn.

TABLEAU IV.

		20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
	Facteur de marche	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
$\theta_{li\,\mathrm{IV}}$	mesuré	37,3	52,2	61,2	65,5
	calculé	38,8	55,2	63,7	68,6

Puissance, 7 600 W; $\theta_l = 71°,7$; $\tau_1 = 33$ mn; $\tau_2 = 134$ mn.

L'échauffement limite θ_{li} en service intermittent périodique dépend de trois variables : le facteur de marche f, la durée totale du cycle T et la puissance P (fixant θ_l, τ_1 et τ_2). A durée totale du cycle constante, T = 25 mn, $\theta_{li}(f, \mathrm{P})$ représente une surface. Les intersections de cette surface par des plans $\theta_{li} = ct$ sont représentées sur la figure 2.

La détermination de la puissance maximale P′ à demander à une machine selon le facteur de marche au cours d'un service intermittent ayant T fixé se fera à l'aide des expressions suivantes, p représentant les pertes :

$$\theta_{li} = \frac{\theta'_l}{1 + \dfrac{1 - e^{-\frac{T_2}{\tau_2}}}{e^{\frac{T_1}{\tau_1}} - 1}} = \theta_l, \qquad \frac{p'}{p} = 1 + \frac{1 - e^{-\frac{T_2}{\tau_2}}}{e^{\frac{T_1}{\tau_1}} - 1}.$$

Le tableau V compare les résultats théoriques et expérimentaux.

TABLEAU V.

		20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
	Facteur de marche	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
P′	calculé (W)	9 800	8 450	8 000	7 840
	mesuré (W)	10 000	8 500	8 030	7 860

Bien que les variations de puissance soient importantes, l'approximation qui consiste à laisser à τ_1 et τ_2 les valeurs qu'elles avaient au point nominal est valable puisque nous avons vu [1] que les variations de $(\tau_r)_0$ étaient faibles pour cette puissance.

(*) Séance du 5 avril 1965.

[1] M. MARTY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4171.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique Industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel Toulouse, Haute-Garonne.)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Circuit multiplicateur et wattmètre à diodes.* Note (*) de MM. **Guy Séguier** et **Roger Dehors**, transmise par M. Louis Néel.

Se basant sur la loi exponentielle liant le courant à la chute de tension de certaines diodes, les auteurs exposent le principe d'un circuit multiplicateur à deux diodes et la réalisation d'un wattmètre qui en dérive.

Principe. — Le courant i traversant certaines diodes soumises dans le sens perméable à une tension v_d obéit avec une excellente approximation à la loi

$$i = C\,e^{Kv_d},$$

C est une constante pour une diode donnée;
K est un coefficient fonction exclusive de la température.

La conductance dynamique d'une telle diode

$$g = \frac{di}{dv_d} = K\,i$$

peut être rendue proportionnelle à la tension u d'une première source. Si un écart de tension v est provoqué à l'aide d'une deuxième source de tension, le courant i subira l'écart Kiv proportionnel au produit uv.

Plusieurs montages à deux diodes permettent d'éviter le passage dans l'appareil de mesure du terme dû à u seule pour ne laisser circuler que la variation utile. L'un d'eux, de constitution entièrement symétrique, donne de très bons résultats.

Montage. — La source de tension u (*fig.* 1) fait circuler dans les diodes identiques D_1 et D_2, les deux résistances R et les shunts S de très faible résistance, le courant i peu différent de u/R.

La source de tension v est branchée entre les anodes; l'écart des chutes de tension des diodes peut ainsi être rendu très voisin de v. L'indication du millivoltmètre magnétoélectrique V est proportionnelle à l'écart des courants dans les diodes :

$$i_1 - i_2 = v\left(\frac{di}{dv_d}\right)_{i=\frac{u}{R}} \simeq \frac{K}{R}uv.$$

Conditions de bon fonctionnement. — Les diodes travaillant autour du même point de fonctionnement sont assimilées à des récepteurs de f. c. é. m. E et de conductance interne g. Le courant i' dans l'appareil

de mesure de résistance ρ, et les courants i_1 et i_2 ont pour expressions en posant $S' = S\rho/(2S + \rho)$:

$$i' = \frac{v S'}{(S' + g^{-1})\rho},$$

$$i_1 = \frac{u - E}{R + S' + g^{-1}} + \frac{v}{2(S' + g^{-1})},$$

$$i_2 = \frac{u - E}{R + S' + g^{-1}} \; \frac{v}{2(S' + g^{-1})},$$

Comme $g = K/(R + S')(u - E - K^{-1})$,

$$i' = \frac{v(u - E - K^{-1})}{RK^{-1} + S'(u - E)} \frac{S'}{\rho},$$

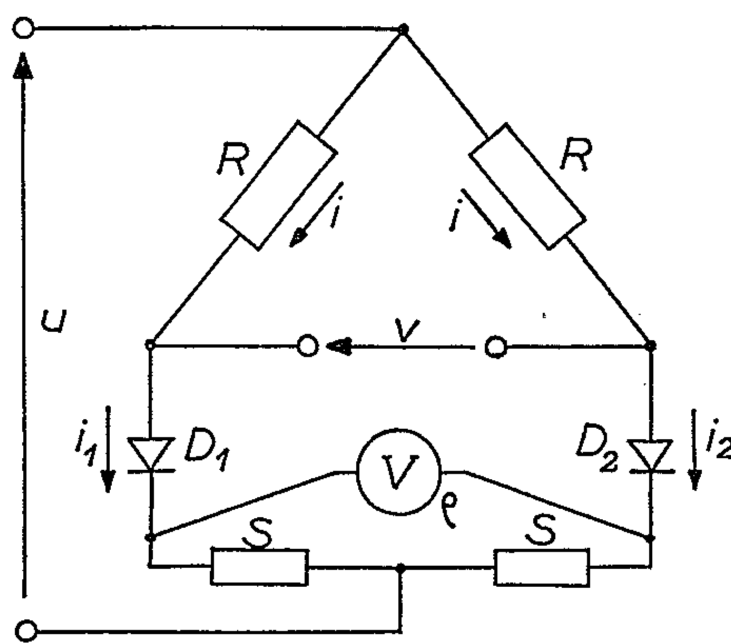


Fig. 1.

alors qu'un fonctionnement parfait exigerait

$$i' = \frac{vu}{RK^{-1}} \frac{S'}{\rho},$$

d'où les conditions à réaliser :

Première condition : $u \gg E + K^{-1}$, se réduit à $u \gg E$ eu égard à la petitesse de K^{-1} (K^{-1} est de l'ordre de 100 mV pour une diode à vide, de 40 mV pour une diode semi-conductrice).

Deuxième condition : $RK^{-1} \gg S'(u - E)$, soit

$$S' \ll \frac{1}{K} \frac{R}{u - E}.$$

Ces deux conditions traduisent simplement la nécessité d'une forte tension u par rapport à la chute de tension dans les diodes, et pour les shunts S de présenter une résistance très inférieure à la résistance dynamique des diodes.

Troisième condition. — Pour accroître la sensibilité, on doit accepter des valeurs assez grandes de v dans la mesure où

$$\text{th}\,\frac{Kv}{2} \simeq \frac{Kv}{2}.$$

Le calcul des erreurs (toutes de même signe dans le cas de diodes semi-conductrices) relatives à ces conditions détermine la classe de précision de ce multiplicateur :

$$P\,\% \simeq -100\,\frac{(V_d)_{i_{dm}}}{u_m} - 100\,\frac{S'K\,u_m}{R} - 100\left(1 - \frac{\text{th}\,\frac{Kv_m}{2}}{\frac{Kv_m}{2}}\right),$$

$(v_d)_{i_{dm}}$, chute de tension dans une diode traversée par $i_{dm} \simeq u_m/R$; u_m et v_m, valeurs maximales de u et v.

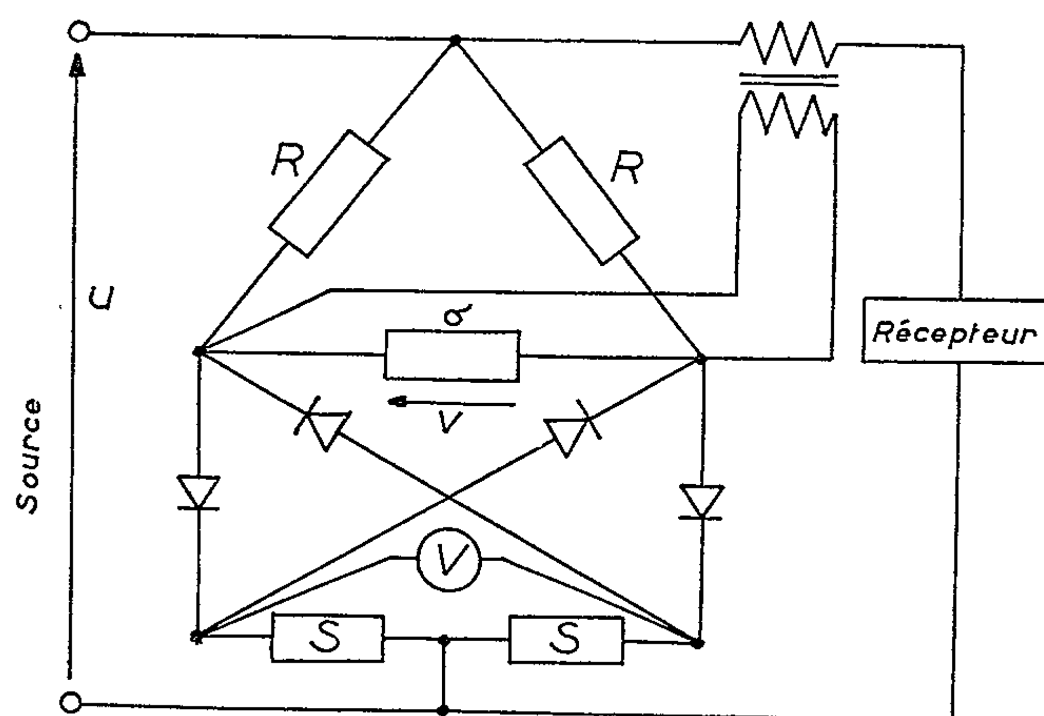


Fig. 2.

Exemple. — Diodes 1N547 (pour $10^{-7}\,A < i < 10^{-2}\,A$, $V_D \simeq 0{,}9\,V + 0{,}1 \log i$) :

$$R = 100\,000\,\Omega, \qquad S' = 1\,\Omega.$$

Déviation totale pour $u_m = 50$ V et $v_m = 10$ mV.

Pour toutes les valeurs de u et v comprises entre zéro et ces limites, l'erreur relative est inférieure à 1,5 %.

Remarque. — Les trois conditions énoncées, dues au principe même de la multiplication, sont à respecter pour tous les montages qui l'utilisent.

Application. — L'une des plus importantes applications est la mesure de la puissance. Le montage à quatre diodes de la figure 2 permet cette mesure en courant alternatif et nécessite un transformateur. Étudié à la fréquence industrielle, il a donné de bons résultats.

Le changement de sensibilité en courant se fait en modifiant la résistance σ aux bornes de laquelle apparaît v. La consommation des

circuits tension et courant est faible. Enfin la mesure est largement indépendante de la fréquence et des formes d'onde. Ce wattmètre est particulièrement intéressant pour la mesure aux tensions usuelles, en basse fréquence, lorsque le courant est faible.

Par une modification légère du montage on peut donner aux sources de tension u et v un point commun, supprimer le transformateur, et obtenir un wattmètre utilisable aussi en courant continu.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(*Institut Électromécanique,*
14, boulevard Louis-XIV, Lille, Nord.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude expérimentale des déplacements et des élargissements des raies de rotation du premier harmonique de vibration-rotation de l'acide fluorhydrique par l'argon.* Note (*) de MM. **Merle Atwood** et **Haï Vu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Résultats expérimentaux sur les déplacements et des élargissements des raies de rotation du premier harmonique de vibration-rotation de la molécule HF perturbée par l'argon. Comparaison avec les résultats pour la bande fondamentale et confrontation avec la théorie de Schuller et Oksengorn.

Les spectres d'absorption infrarouges des molécules diatomiques sont modifiés par la présence d'un gaz étranger. En particulier, les raies de rotation d'une bande de vibration-rotation se déplacent et s'élargissent en fonction de la densité du gaz perturbateur. Il a été observé que ces déplacements et élargissements varient selon la raie de rotation étudiée. Cette dépendance en fonction du nombre quantique de rotation J, se manifeste par une rapide croissance du déplacement en fonction de J pour les petites valeurs de ce nombre, et l'on observe une valeur limite pour les grandes valeurs de J. Quant aux élargissements, ils suivent une loi de décroissance non linéaire en fonction de J.

Récemment Oksengorn ([1]) a mesuré les déplacements et les élargissements des raies de rotation de la branche R de la bande fondamentale de HF perturbée par l'argon. Nous avons étudié la bande du premier harmonique de HF perturbée par l'argon, afin de comparer la dépendance en fonction de J des déplacements et élargissements dans cette bande, avec celle observée dans la bande fondamentale.

Le spectromètre utilisé dans cette étude est du type Perkin-Elmer 112 G portant un réseau avec le miroitement à 3 μ, employé dans le deuxième ordre. Dans nos conditions d'utilisation, la largeur spectrale équivalente de la fente est de l'ordre de 0,7 cm^{-1}. La longueur d'absorption est de 1 m et la pression partielle de HF de l'ordre de 0,07 atm. La densité relative d'argon varie entre 9 et 75 amagats, et les expériences ont été faites à la température ambiante.

Pour toutes les raies de rotation étudiées et dans la région de densité utilisée, la variation du déplacement et de la demi-largeur de la raie est linéaire en fonction de la densité du gaz perturbateur. Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les déplacements et les élargissements unitaires; ils ont été déterminés en mesurant la pente de la variation linéaire du déplacement ou de la demi-largeur de la raie en fonction de la densité du gaz perturbateur. Les valeurs, mesurées par Oksengorn

pour les raies de la bande fondamentale à la même température (+ 20°C), ont été aussi portées dans ce tableau pour comparaison.

Raie de rotation.	Déplacements (cm⁻¹/amagat).10².		Élargissements (cm⁻¹/amagat).10².	
	1er harmonique.	Fondamentale [1].	1er harmonique.	Fondamentale [1].
R (0)	+ 0,68	+ 1,38	8,8	10,2
R (1)	− 4,17	− 2,12	8,2	5,1
R (2)	− 4,70	− 2,39	7,0	4,3
R (3)	− 4,89	− 2,78	6,5	3,7
R (4)	− 5,00	− 3	6,0	3,1
R (5)	− 4,97	− 3,1	5,7	2,7
P (1)	− 1,15	-	12,7	-
P (2)	− 3,78	− 1,84	7,6	-
P (3)	− 4,99	-	7,6	-

Sur la figure, on porte en ordonnée les déplacements unitaires pour montrer la forme de leur dépendance en fonction de J [les triangles correspondent aux résultats d'Oksengorn ([1])].

On voit sur cette figure que la courbe, pour le premier harmonique, présente la même allure que celle pour la bande fondamentale, bien que les déplacements soient plus grands. On voit aussi que la forme de la dépendance en fonction de J des élargissements reste la même pour les bandes du fondamental et du premier harmonique, avec cependant une différence en valeur absolue.

Schuller et Oksengorn ([2]) ont proposé une théorie pour expliquer cette dépendance en fonction de J des déplacements et élargissements. Ils ont employé une théorie de choc en tenant compte des dimensions finies des molécules. Cette théorie se base sur l'hypothèse suivante : lorsque le potentiel d'interaction est suffisamment fort, l'axe de rotation de la molécule suit le mouvement de l'atome perturbateur (chocs adiabatiques). On aboutit alors à une formule pour les déplacements qui se sépare en deux parties, une partie indépendante de J qui donne la valeur limite (D_{lim}) du déplacement, et l'autre dépendante de J, qui ajoute au déplacement limite un déplacement vers les grandes fréquences important seulement pour les petites valeurs de J. La partie indépendante de J s'écrit sous la forme suivante :

$$(1)\qquad D_{lim} = -n\sigma^2\bar{v}\left\{\alpha_1\frac{|b_0|}{\bar{v}\sigma^5}\left[1-\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\left(\frac{|b_0|}{\bar{v}\sigma^5}\right)^2+\frac{\alpha_3}{\alpha_1}\left(\frac{|b_0|}{\bar{v}\sigma^5}\right)^3-\frac{\alpha_4}{\alpha_1}\left(\frac{|b_0|}{\bar{v}\sigma^5}\right)^4\right]\right\}$$

avec :

n, le nombre d'atomes perturbateurs par centimètre cube;

$\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, la moyenne des diamètres réels du couple des particules en interaction;

v, la vitesse relative moyenne du couple;

α_1, α_2, α_3, des constantes du développement de la formule générale d'une théorie de choc donnant le déplacement de fréquence;

et

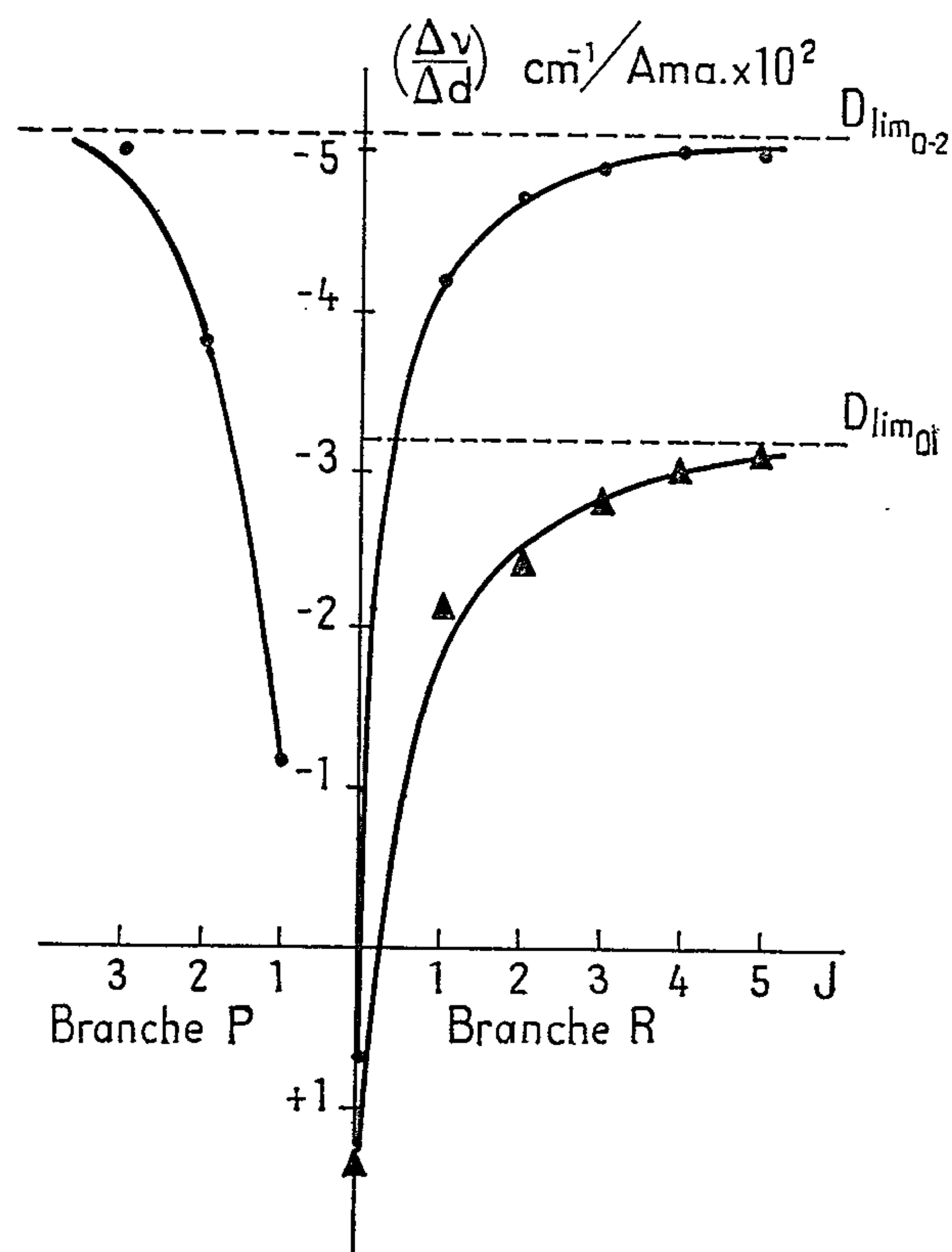
(2) $$b_0 = \frac{h}{8\pi m \nu_0} (v' - v'') [2\varepsilon^{II} + \gamma\varepsilon^{I}],$$

b_0, la différence des constantes d'interaction entre la molécule active HF et l'atome perturbateur A pour l'état de base et l'état excité de vibration de la molécule active;

$(v' - v'')$, la différence des nombres quantiques de vibration de l'état de base et de l'état excité;

ε^{I}, ε^{II}, des dérivées premières et secondes de l'énergie d'interaction par rapport à la distance internucléaire;

γ, la constante d'anharmonicité de la molécule active.



On voit que b_0 contient le facteur $(v' - v'')$, donc b_0 pour le premier harmonique est le double de b_0 pour le fondamental. Les autres termes ne varient pas en passant du fondamental au premier harmonique.

En posant $b_0(0 \to 2) = 2\, b_0(0 \to 1)$, le rapport du facteur entre crochets de la formule (1) du premier harmonique sur celui du fondamental est égal à 0,845 et l'on a donc

$$D_{\text{lim}}(0 \to 2) = 2 . 0,845 . D_{\text{lim}}(0 \to 1).$$

Oksengorn [1] a mesuré une valeur limite de l'ordre de $-3,2 . 10^{-2}$ cm^{-1}/amagat (*voir* figure); donc la valeur limite pour le

premier harmonique, d'après la théorie de Schuller et Oksengorn, serait de l'ordre de $-5{,}4 . 10^{-2}$ cm^{-1}/amagat. On voit sur la figure que la valeur limite mesurée dans cette étude est de l'ordre de $-5{,}1 . 10^{-2}$ cm^{-1}/amagat; l'accord entre ces deux valeurs est très satisfaisant.

Le fait que la valeur limite du premier harmonique s'explique bien par la théorie de Schuller et Oksengorn semblerait indiquer que cette théorie pourrait s'appliquer, d'une manière générale, aux résultats du premier harmonique. Cependant, la formule générale du déplacement donnée par cette théorie étant une série en b_0 et b_1 (partie dépendante de J), la convergence dépend évidemment de la valeur de b_0 qui, dans le cas du premier harmonique, est deux fois plus grande que pour le fondamental; cette convergence serait donc très lente. Par ailleurs, la formule approchée, donnée par Schuller et Oksengorn pour les raies R_1 et R_2 de la bande fondamentale, ne contient pas suffisamment de termes pour s'appliquer aux raies de rotation du premier harmonique. Il faudra donc prendre davantage de termes de cette série si nous voulons comparer la théorie à nos résultats. Il nous semble souhaitable d'obtenir d'abord plus de résultats expérimentaux avant d'entreprendre des calculs détaillés.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) B. OKSENGORN, *Spectroch. Acta*, 19, 1963, p. 541.
(2) F. SCHULLER et B. OKSENGORN, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 573.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Absorption induite dans l'infrarouge lointain par les impuretés et les défauts d'un solide.* Note (*) de MM. **Armand Hadni Guy Morlot, Xavier Gerbaux, Daniel Chanal, François Brehat** et **Pierre Strimer**, présentée par M. Jean Lecomte.

En refroidissant suffisamment les cristaux, on peut supprimer les processus d'absorption par combinaison d'un photon et d'un phonon, éliminant ainsi la quasi-totalité de leur absorption. Une absorption résiduelle très faible peut alors être étudiée. Nous avons pu modifier son intensité dans certains cas, soit en ajoutant des impuretés avant la fusion du cristal, soit en prenant des cristaux naturels ou synthétiques d'origines différentes, soit en broyant le cristal. Dans ces cas, il semble qu'on puisse attribuer l'absorption résiduelle à des transitions à un seul phonon, induites par les impuretés. Dans d'autres cas, plus rares, l'absorption subsiste dans un cristal très pur et semble mettre en jeu des processus d'addition à deux phonons. L'absorption des verres, au contraire, n'est pas sensible à la température, apparaît beaucoup plus importante que celle des cristaux et semble due également à des transitions à un seul phonon.

Des possibilités d'absorption induite dans l'infrarouge par des impuretés ou des défauts furent mises en évidence ces dernières années [(1), (2), (3)].

La figure 1 donne la transmission, non corrigée de la réflexion, d'un monocristal de chlorure de sodium à la température ordinaire, où il est complètement opaque, et à la température de l'hélium liquide, où la transmission apparente atteint près de 80 %. Cette modification totale fut observée, pour la première fois en 1962 (4), et montre que la partie la plus importante de l'absorption à température ordinaire provient d'un processus de différence à deux phonons (8) qui, faute de phonons, disparaît à basse température. On voit, sur la figure 1, que le broyage du cristal conduit à une absorption résiduelle qui croît généralement avec le temps de broyage. La figure 2 donne la contribution ΔK des défauts dus au

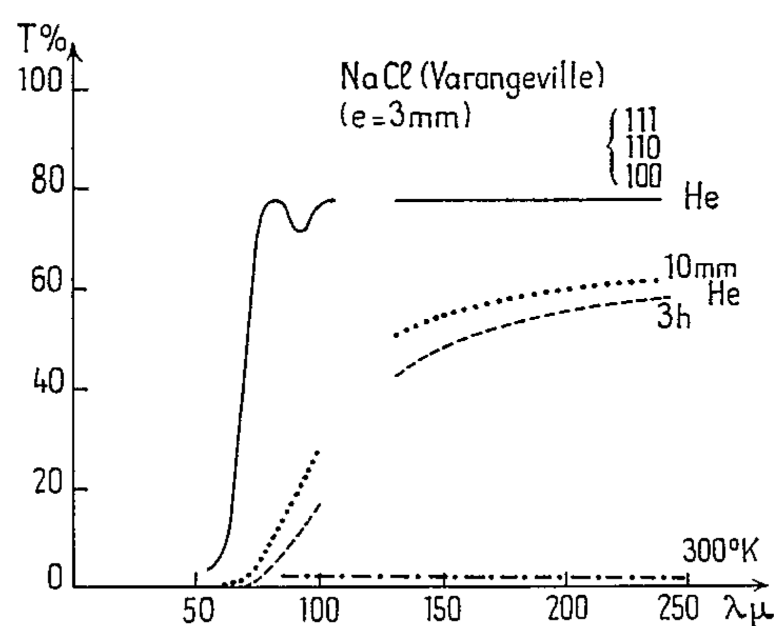


Fig. 1.

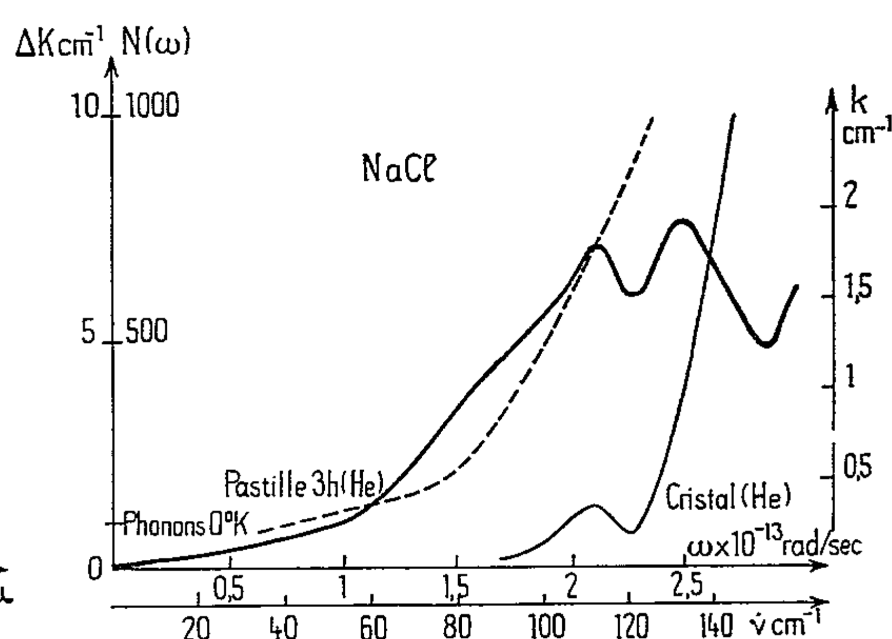


Fig. 2.

broyage. Nous voyons que cette contribution à l'absorption suit de très près, jusqu'à 100 cm⁻¹ environ, la courbe de densité de phonons tracée d'après les données de Karo (5). Pour les plus hautes fréquences, l'absorp-

tion de la pastille est trop forte pour permettre une comparaison suffisamment précise, et l'on doit se reporter alors à la courbe de la figure 2 qui donne le coefficient d'absorption K du monocristal. Nous voyons un maximum relatif de K exactement là où Karo prévoit un maximum de

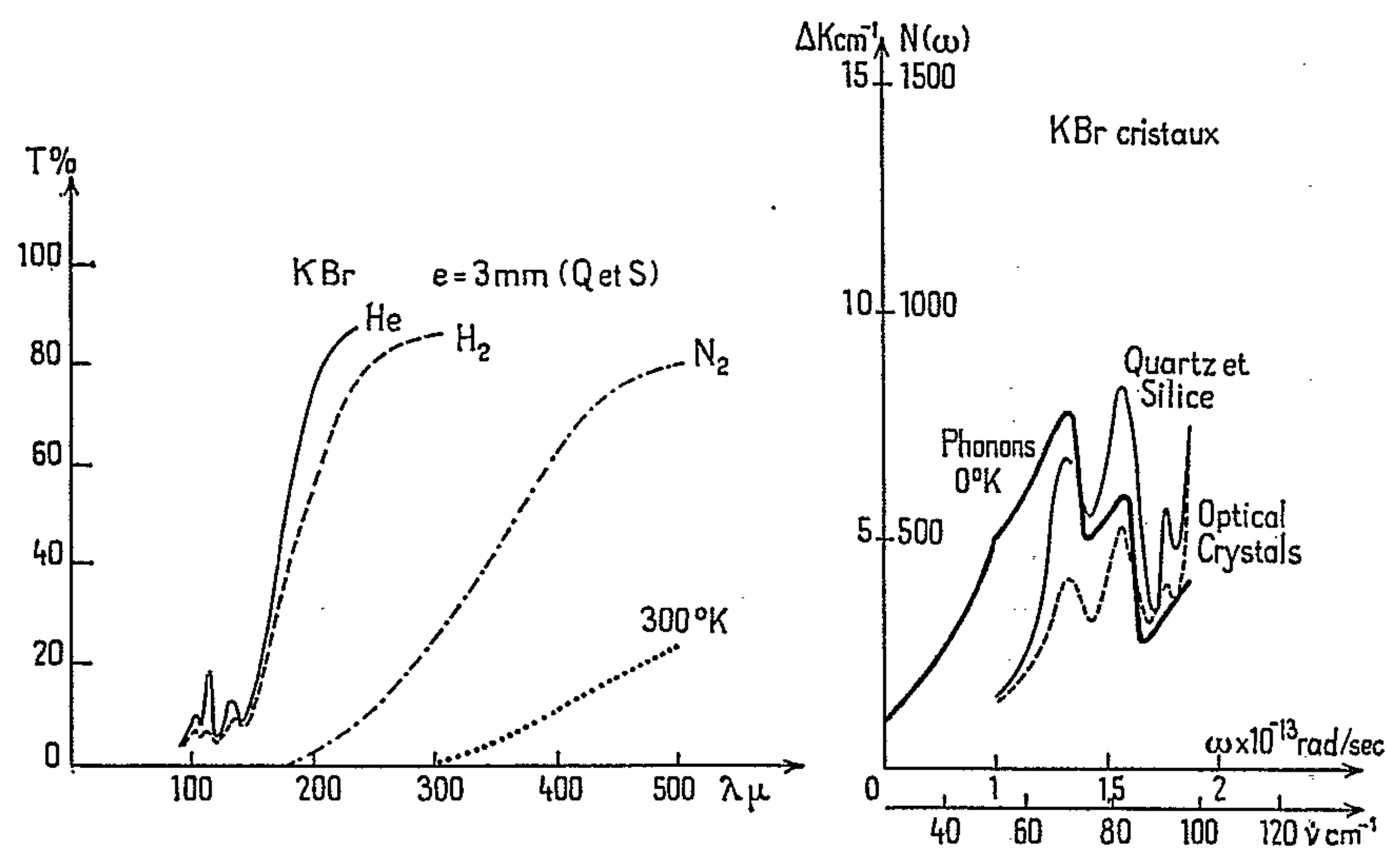


Fig. 3.

Fig. 4.

phonons (120 cm⁻¹). Comme, par ailleurs, l'intensité de cette bande dépend de l'origine du cristal, il s'agit sans doute de transitions à un phonon, induites par les impuretés, et qui permettent d'exciter les branches acoustiques, directement, par des photons.

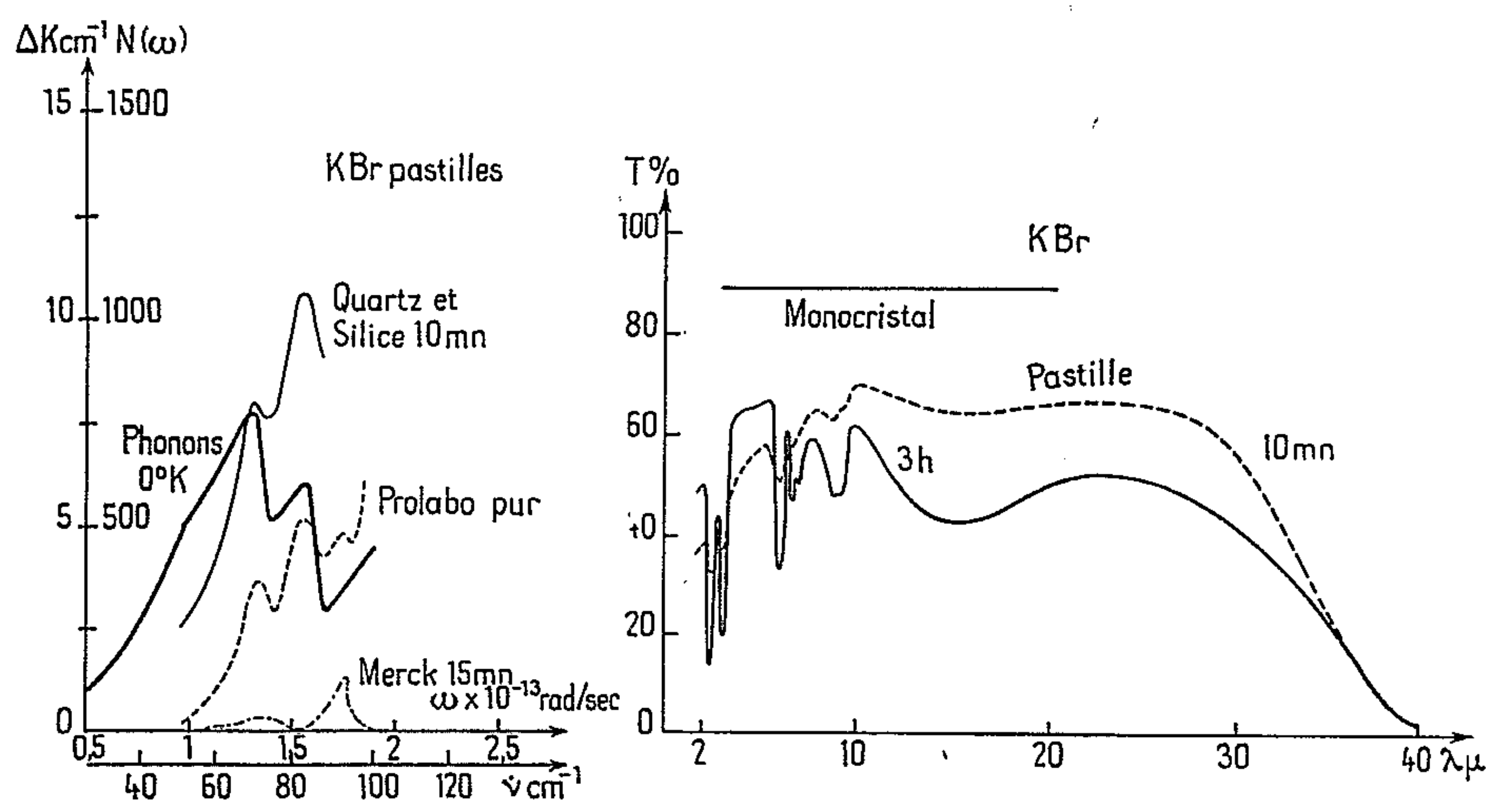


Fig. 5.

Fig. 6.

Nous avons fait une étude semblable pour KBr. La figure 3 montre à nouveau comment la supertransparence s'établit lorsqu'on refroidit le cristal. Ici, l'absorption qui subsiste à la température de l'hélium liquide est plus importante. Nous avons comparé un certain nombre de pastilles

et de cristaux de diverses origines, aux échantillons les plus transparents. Ces derniers nous ont permis de tracer une courbe idéale, à partir de laquelle on a déterminé la contribution ΔK des défauts au coefficient d'absorption pour chaque échantillon. Nous voyons sur la figure 4 relative aux monocristaux, et sur la figure 5, relative aux pastilles, que les courbes présentent des maximums secondaires d'absorption qui apparaissent toujours aux mêmes longueurs d'onde : 140, 120 et 107 μ, mais avec des intensités très variables suivant l'origine de l'échantillon (marquée sur la figure). Les figures 4 et 5 montrent également que chacun des deux

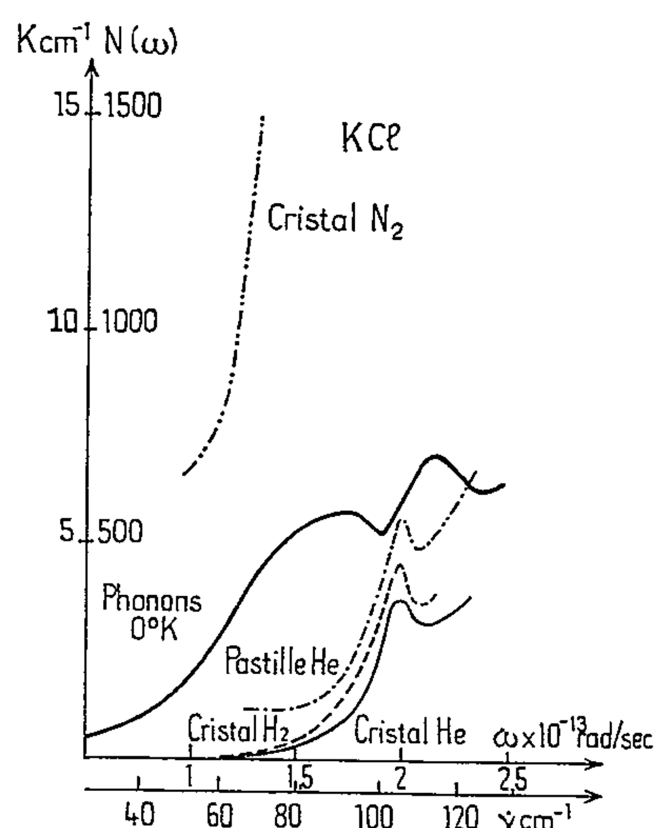


Fig. 7.

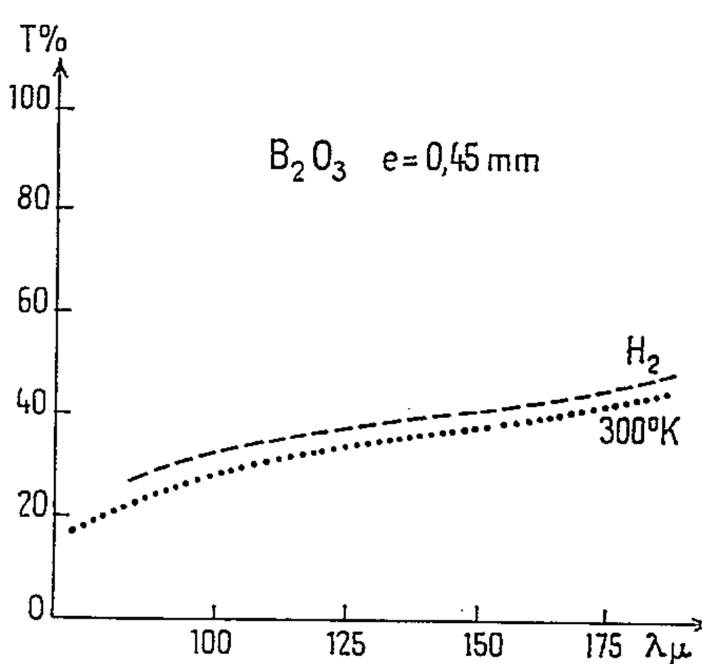


Fig. 8.

premiers coïncide exactement avec un maximum de densité de phonons, ce qui conduit, comme plus haut pour NaCl, à les attribuer à des transitions à un seul phonon, rendues actives par les impuretés. Ces deux pics disparaissent dans les échantillons les plus purs, qui sont des poudres provenant de Merck ou de Prolabo R. P. La bande à 107 μ, au contraire, subsiste et doit être expliquée par un processus d'addition indépendant des impuretés et pratiquement indépendant de la température ([6]). La figure 6 en bon accord avec d'autres auteurs [([10]) à ([13])] donne la transmission, dans l'infrarouge moyen (2 à 40 μ), de deux pastilles préparées à partir du monocristal (Q. et S.) de la figure 3. Dans le très proche infrarouge, la pastille correspondant à un temps de broyage de 10 mn est plus opaque à cause des pertes par diffusion; mais, au-delà de 6 μ, l'échantillon le plus broyé apparaît le plus opaque. Sur la figure 7, relative à KCl, nous avons à nouveau porté le coefficient d'absorption et la densité de phonons en fonction de la fréquence. Le coefficient d'absorption présente un maximum aux environs de 104 cm^{-1}. L'accord avec la courbe de phonons de Karo n'est pas aussi bon ici que dans les cas précédents. La courbe supérieure

donne la contribution des processus de différence à deux phonons pour la température de l'azote liquide.

Le problème de l'absorption des verres dans l'infrarouge lointain avait été considéré déjà pour la silice et le verre ordinaire ([7]), et nos résultats furent récemment confirmés ([9]). L'absorption est beaucoup plus forte que pour les cristaux. Contrairement à ce que nous avons vu pour ceux-ci, elle ne varie plus du tout avec la température, et il en est de même pour l'indice de réfraction ([7]). Sur la figure 8, nous voyons que ces résultats

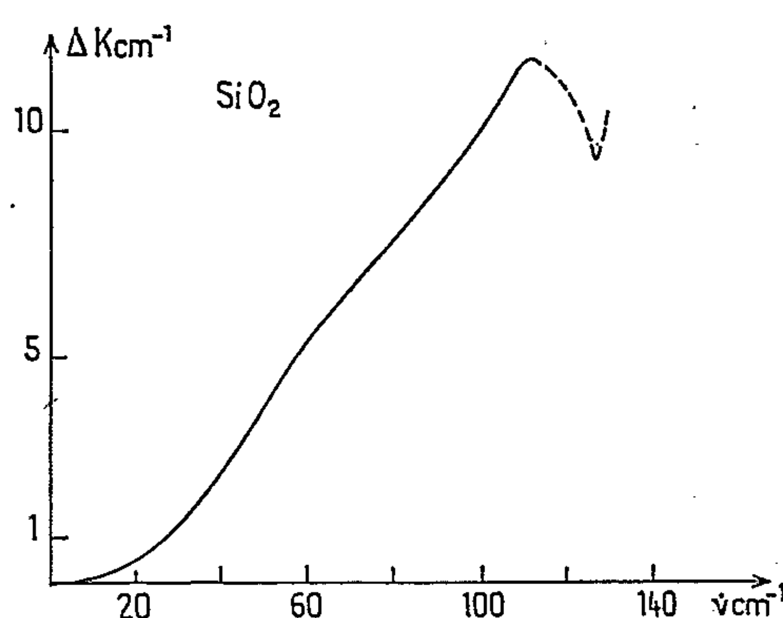


Fig. 9.

s'appliquent aussi à un verre d'anhydride borique. Sur la figure 9, nous avons comparé la silice et le quartz pour obtenir la contribution ΔK à l'absorption apportée par le changement d'état. Nous obtenons une courbe semblable aux distributions de phonons déjà rencontrées. Nous sommes ainsi amenés à considérer les verres comme la limite de cristaux où le nombre de défauts deviendrait considérable, et pourrait expliquer l'absorption forte et indépendante de la température que nous observons.

(*) Séance du 21 avril 1965.

([1]) S. D. Smith et J. R. Hardy, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 1311.
([2]) P. G. Dawber et R. J. Elliot, *Proc. Phys. Soc.*, 81, 1963, p. 453.
([3]) Sievers, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 316.
([4]) A. Hadni, J. Claudel, E. Decamps, X. Gerbaux et P. Strimer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1595.
([5]) A. M. Karo et J. R. Hardy, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 2024.
([6]) A. Hadni, J. Claudel, X. Gerbaux, G. Morlot et J.-M. Munier, *Appl. Opt.*, 4, 1965, p. 487.
([7]) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 9, 1964, p. 9.
([8]) H. Bilz et L. Genzell, *Z. Physik*, 169, 1962, p. 53.
([9]) Stolen, *Thèse*, octobre 1964, Berkeley, U. S. A..
([10]) B. M. Mitzner, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1801.
([11]) W. Brügel, *Einfürhung in die Ultrarotspecktroskopie*, Steinkopf, Darmstadt, 1953 et 1954.
([12]) W. B. Mason et H. B. Van Slyke, *Spectroch. Act.*, 9, 1957, p. 169.
([13]) R. Glyn, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 911.

(*Institut de Physique,*
2, rue de la Craffe, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Théorie des largeurs de raies de diffusion Brillouin et Raman.* Note (*) de MM. **Gérard-William Cohen-Solal**, **Charles Leenhardt** et **André Bassompierre**, présentée par M. Louis Néel.

Nous avons développé une théorie des largeurs de raies de la diffusion Brillouin ou Raman par un cristal, résultant de l'anharmonicité des vibrations. Nous avons utilisé le formalisme de Van Hove et Kubo pour calculer les sections de collision. Nous avons appliqué notre théorie en particulier à l'effet Brillouin et nous avons trouvé qu'à basse température la forme des raies est gaussienne; nous donnons l'expression de la largeur de ces raies en fonction des paramètres cristallins.

Nous avons étudié l'influence de l'anharmonicité des vibrations d'un cristal sur la diffusion inélastique de photons par les phonons (effets Brillouin et Raman). Dans l'approximation harmonique, les raies diffusées sont infiniment fines. Notre théorie permet de trouver la forme de ces raies à basse température.

Nous avons considéré un cristal ionique dans l'approximation adiabatique, de dimensions finies, en négligeant les effets de surface. Nous le supposons suffisamment parfait pour négliger l'influence des défauts.

Nous avons appelé N le nombre de mailles du cristal; g le nombre d'ions par maille. Le vecteur $\vec{n}$ repère la maille, $\vec{j}$ le site cristallin. M_j est la masse de l'ion j, z_j sa charge; $\vec{u}_j^n$ est le déplacement de l'ion j au voisinage de sa position d'équilibre $\vec{n}+\vec{j}$. $\vec{v}_j(\vec{k}\,s)$ est le vecteur de polarisation d'un phonon de vecteur de propagation $\vec{k}$, appartenant à la branche de vibration s; $a_{\vec{k}s}$ est l'opérateur d'annihilation de ce phonon. $\vec{K}$ représente le vecteur de propagation d'un photon, de vecteur de polarisation $\vec{e}_K$ (transversal); $\alpha_{\vec{K}.\vec{e}_K}$ est l'opérateur d'annihilation de ce photon.

L'hamiltonien d'interaction des photons et des phonons donnant l'effet Brillouin ou Raman au premier ordre et provenant du terme quadratique dans le potentiel vecteur, s'écrit :

$$H' = \frac{\pi\hbar}{V}\sum_{\vec{n},\vec{j},\vec{K}'}\frac{z_j^2}{M_j(\omega_K\omega_{K'})^{\frac{1}{2}}}\alpha_{\vec{K}.\vec{e}_K}\,\alpha^{*}_{\vec{K}'.\vec{e}_{K'}}\left(\vec{e}_K.\vec{e}_{K'}\right)e^{i(\vec{K}-\vec{K}').(\vec{n}+\vec{j}+\vec{u}_j^n)}.$$

Nous supposons le rayonnement assez peu intense pour pouvoir considérer le couplage au premier ordre seulement.

Le rayonnement incident, monochromatique de pulsation ω_K est quantifié dans le volume V en prenant des conditions aux limites périodiques. Nous appelons $\omega_{K'}$ la pulsation du photon diffusé après collision avec un phonon de pulsation $\omega(\vec{k}_0 s_0)$ $[\vec{K}'-\vec{K}=\vec{k}_0,\ \omega_K-\omega_{K'}=\omega(\vec{k}_0 s_0)]$. Nous supposons le cristal en équilibre thermodynamique à la température $T(\beta = 1/K_B T$, K_B, constante de Boltzmann). Ainsi, la section efficace de diffusion par unité

d'angle solide et par unité d'énergie est de la forme

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE} = \left(\frac{1}{2c^2}\right)^2 \frac{\omega_{K'}}{\omega_K} (\vec{e}_K . \vec{e}_{K'})^2 S(\vec{K} - \vec{K}', \omega),$$

où $S(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ est la fonction de diffusion de Van Hove [1], soit

$$S(\vec{K} - \vec{K}', \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\vec{K} - \vec{K}', t)\, e^{-i\omega t}\, dt \qquad (\omega = \omega_K - \omega_{K'}),$$

avec

$$\gamma(\vec{K} - \vec{K}', t) = (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})^{-1} \sum_{\vec{n}, \vec{n}', \vec{j}, \vec{j}'} \frac{z_j^2 z_{j'}^2}{M_j M_{j'}} e^{-i(\vec{K} - \vec{K}').(\vec{n} - \vec{n}' + \vec{j} - \vec{j}')}\, \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} e^{-i(\vec{K} - \vec{K}').\vec{u}_j^n} e^{i(\vec{K} - \vec{K}').\vec{u}_{j'}^{n'}(t)}.$$

Dans cette formule, H est l'hamiltonien total $H = H_0 + V$, où H_0 est l'hamiltonien de vibration du cristal harmonique, et V le potentiel anharmonique. $\vec{u}_j^n(t)$ est la représentation d'Heisenberg de l'opérateur $\vec{u}_j^n$. Nous avons exprimé $\gamma(\vec{K} - \vec{K}', t)$ à l'aide de fonctions de corrélation quantique des opérateurs $\vec{u}_j^n$:

$$\gamma(\vec{K} - \vec{K}', t) = \sum_{\vec{n}, \vec{n}', \vec{j}, \vec{j}'} \frac{z_j^2 z_{j'}^2}{M_j M_{j'}} e^{i(\vec{K} - \vec{K}').(\vec{n} - \vec{n}' + \vec{j} - \vec{j}')} e^{-(W_j^n + W_{j'}^{n'})}$$
$$\times \exp\left[\sum_{\alpha, \alpha'} (\vec{K} - \vec{K}')_\alpha (\vec{K} - \vec{K}')_{\alpha'} (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})^{-1}\, \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} u_{j'\alpha'}^{n'}(0)\, u_{j\alpha}^n(t)\right]$$
$$(\alpha, \alpha' = x, y, z).$$

Les W_j^n sont les facteurs de Debye-Waller :

$$W_j^n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} (\vec{K} - \vec{K}')_\alpha (\vec{K} - \vec{K}')_{\alpha'} (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})^{-1}\, \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} u_{j\alpha}^n(0)\, u_{j\alpha'}^n(0).$$

La fonction de diffusion relative aux raies Stokes est donnée par l'expression (analogue pour les raies anti-Stokes) :

$$S(\vec{K} - \vec{K}', \omega) = \frac{N}{4\pi g} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{z_j^2 z_{j'}^2}{(M_j M_{j'})^{\frac{3}{2}}} e^{i(\vec{K} - \vec{K}').(\vec{j} - \vec{j}')} e^{-(W_j^n + W_{j'}^{n'})}$$
$$\times \left[(\vec{K} - \vec{K}').\vec{v}_j(\vec{k}_0 s_0)\right]\left[(\vec{K} - \vec{K}').\vec{v}_{j'}(-\vec{k}_0 s_0)\right]\left[\omega(\vec{k}_0 s_0)\right]^{-1} (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})^{-1}$$
$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} a_{\vec{k}_0 s_0}\, a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t)\, e^{-i\omega t}\, dt.$$

Pour effectuer la dernière intégration, nous avons utilisé la méthode de calcul de Kubo [2]. Nous obtenons

$$a^*_{\vec{k}_0 s_0}(t) = \left[\mathrm{T} \exp\left\{-\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t')\, dt'\right\}\right] a^*_{\vec{k}_0 s_0}\, e^{i\omega(\vec{k}_0 s_0)\, t},$$

avec $\tilde{A}B = [A, B]$; $V(t) = e^{-i(H_0/\hbar)t}\, V\, e^{i(H_0/\hbar)t}$; T est l'opérateur d'ordre

chronologique. Nous supposons la température assez basse ($T \lesssim 200^\circ K$) pour pouvoir nous limiter aux termes du deuxième ordre dans l'anharmonicité. Nous obtenons ainsi

$$S(\vec{K} - \vec{K}', \omega_{K'}) = \frac{N}{4\pi g} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{z_j^2 z_{j'}^2}{(M_j M_{j'})^{\frac{3}{2}}} e^{i(\vec{K}-\vec{K}').(\vec{j}-\vec{j}')} e^{-(W_j^n + W_{j'}^{n'})} \left[(\vec{K} - \vec{K}').\vec{v}_j(\vec{k}_0 s_0)\right]$$
$$\times \left[(\vec{K} - \vec{K}').\vec{v}_{j'}(-\vec{k}_0 s_0)\right]\left[\omega(\vec{k}_0 s_0)\right]^{-1} (\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})^{-1} \left(\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} a_{\vec{k}_0 s_0} a^*_{\vec{k}_0 s_0}\right)$$
$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[i\left(\omega_{K'} - \omega_K + \omega(\vec{k}_0 s_0) + \Omega\right)t - \frac{\sigma^2 t^2}{4}\right] dt.$$

Nous n'avons pas sommé sur les diagrammes non connexes menant à des termes en N négligeables devant les termes en N^2. Nous trouvons ainsi

$$(\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H})^{-1} \left(\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} a_{\vec{k}_0 s_0} a^*_{\vec{k}_0 s_0}\right) = e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}_0 s_0)} \left[e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}_0 s_0)} - 1\right]^{-1}.$$

D'après l'expression de $S(\vec{K} - \vec{K}', \omega_{K'})$, nous voyons que la raie de diffusion est gaussienne à basse température :

$$S(\vec{K} - \vec{K}', \omega_{K'}) \sim \exp\left[-\left(\omega_{K'} - \omega_K + \omega(\vec{k}_0 s_0) + \Omega\right)^2 \sigma^{-2}\right]$$

Ω donne le glissement de fréquence; σ caractérise l'élargissement de la raie.

Considérons en particulier la diffusion Brillouin : $\omega(\vec{k}_0 s_0)$ est alors une fréquence acoustique. Nous obtenons à basse température ($T \lesssim 200^\circ K$) :

$$\Omega = \frac{3\hbar^2 \gamma^2 \omega(\vec{k}_0 s_0)}{4 M g a^2 K_B \Theta} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4$$

(Θ, température de Debye; γ, facteur de Grüneisen; M, masse de la maille, a^3, volume de la maille).

La largeur de la raie est égale à

$$2\sigma = \left(\frac{10\hbar^2 \gamma^2 \operatorname{Log} 2}{M g a^2 K_B \Theta}\right)^{\frac{1}{2}} \omega(\vec{k}_0 s_0) \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2.$$

Nous n'avons pu, encore, confronter ces résultats avec l'expérience car il est très difficile d'observer la forme naturelle de ces raies.

Nous avons calculé par la même méthode le fond continu, et nous avons constaté que pour un cristal parfait il est négligeable devant l'intensité des raies.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) L. Van Hove, N. M. Hugenholtz et L. P. Howland, *Quantum theory of many-particle systems* (W. A. Benjamin, 1961).

(2) Kubo, *Some aspects of the statistical-mechanical theory of irreversible processes* (*Lectures in theoretical physics*, 1, 1958).

(*Service de Physique théorique, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés de transport du nitrure de néodyme à basse température.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Veyssie**, **Pierre Haen**, **Jacques Chaussy** et **François Anselin**, transmise par M. Louis Néel.

La forte anomalie de résistivité observée dans NNd (nitrure de néodyme) au voisinage du point de Curie est interprétée dans l'hypothèse d'une diffusion critique des électrons. On en déduit une valeur approximative du nombre d'électrons libres compatible avec les résultats de mesures du pouvoir thermoélectrique.

Les nitrures de terres rares, qui cristallisent avec la structure ClNa, ont fait l'objet d'études expérimentales récentes [(1), à (6)]. Mais les résultats obtenus ne permettent pas encore de préciser ni la structure électronique de ces composés, ni le mécanisme des couplages entre porteurs magnétiques. Il nous a donc paru important d'étudier les propriétés de transport à basse température de ces composés. Nous présentons ici les résultats de mesures de résistivité et pouvoir thermoélectrique pour le nitrure de néodyme.

Notre échantillon est un cylindre de poudre frittée, de diamètre 6,96 mm; hauteur, 11,9 mm; densité, 6,37. Le paramètre du réseau est $a = 5{,}126$ Å.

Résistivité électrique. — En dehors d'une forte anomalie dont le maximum se situe au voisinage de la température de Curie $T_c \approx 27^\circ K$ (3), la résistivité croît avec la température (courbe *a*, *fig.* 1) et traduit donc un comportement métallique. L'anomalie s'étend largement au-dessus du point de Curie et nous avons tenté de l'analyser en l'attribuant à une « diffusion critique » des électrons par les spins au voisinage de T_c. Nous posons $\rho = \rho_I + \rho_p + \rho_s$. ρ_I est dû aux défauts et aux impuretés, ρ_p aux phonons, ρ_s au désordre des spins. Cette dernière contribution a été calculée (7) pour une interaction d'échange entre électrons libres et ions magnétiques de la forme $H = \sum_{R,p} \Gamma\delta(\vec{R} - \vec{R}_p)\, \vec{S}_R . \vec{S}_p$, où $\vec{S}_R$ est le spin de l'ion magnétique au nœud R du réseau, $\vec{S}_p$ le spin du $p^{\text{ième}}$ électron. Il ressort de ce calcul deux points essentiels.

a. A température suffisamment élevée pour que la diffusion des électrons soit totalement incohérente, ρ_s atteint une valeur ρ_0 indépendante de la température :

$$(1) \qquad \rho_0 = \frac{\hbar k_F}{4\pi\xi}\left(\frac{m^* \Gamma}{e\hbar^2}\right)^2 (g_J - 1)^2 J(J+1)$$

(ξ est le nombre d'électrons libres par atome magnétique, k_F leur nombre d'onde au niveau de Fermi, m^* leur masse efficace).

b. Si l'on se limite aux interactions entre plus proches voisins pour évaluer les corrélations de spin, on a pour $T > T_c$

$$\frac{\rho_s}{\rho_0} = \frac{1}{4}\int_0^2 \frac{x^3\,dx}{1 - \dfrac{T_c}{T}\,\dfrac{\sin(k_F d x)}{k_F d x}}, \tag{2}$$

d est la distance entre ions magnétiques plus proches voisins. Cette expression donne un ρ_s décroissant rapidement avec T si $k_F d \ll \pi$.

Pour isoler ρ_s il faut d'abord séparer les contributions ρ_I et ρ_p. ρ_I est obtenu par extrapolation de ρ au zéro absolu ($\rho_I = 84\ \mu\Omega/\text{cm}$). ρ_p peut

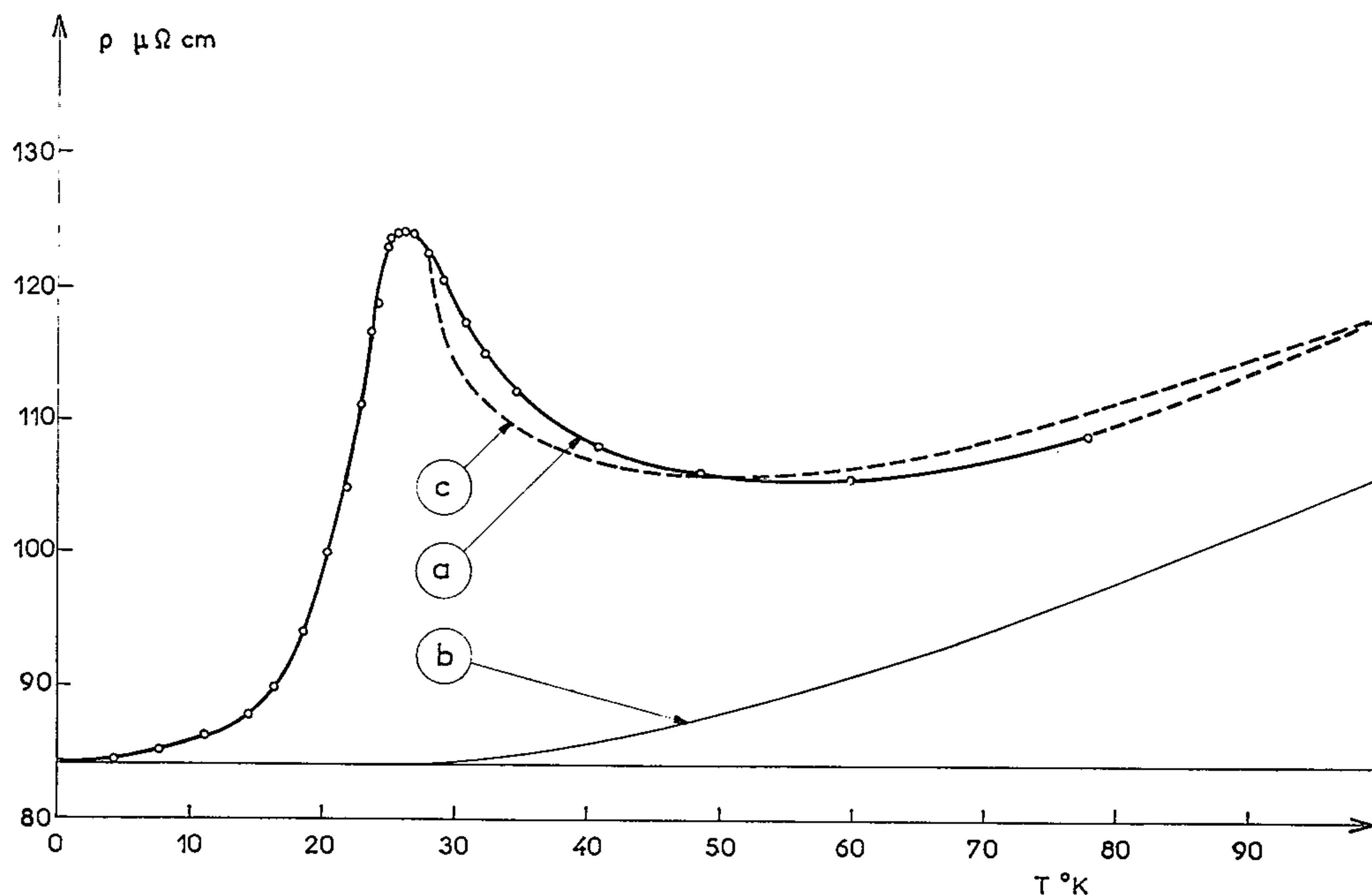


Fig. 1.

être représenté par une expression de la forme ATG (θ/T) : G est la fonction de Grüneisen et θ la température de Debye [$\theta \approx 300$°K ([3])]. Entre 80 et 300°K, ρ varie linéairement avec T, ρ_s a donc atteint sa valeur limite ρ_0, et la pente de la courbe donne A, ce qui achève de déterminer ρ_p (courbe *b*, *fig.* 1). On trouve alors $\rho_0 \approx 12\ \mu\Omega/\text{cm}$, et l'expression (2) donne un bon accord avec l'expérience si l'on prend $k_F d = 1$ (courbe *c*, *fig.* 1). Pour des électrons libres $k_F d \approx 3{,}5\,\xi^{1/3}$, d'où $\xi \approx 3.10^{-2}$; si l'on pose $m^*/m = \mu$, l'énergie de Fermi est alors $E_F \approx (0{,}3\,\mu^{-1})$ eV.

Pouvoir thermoélectrique S. — S est négatif dans le domaine de température étudié (4-100°K) et pour T > 60°K on a sensiblement $S = -0{,}17\,T\ \mu V/°K$ (*fig.* 2). A ces températures, où ρ_I représente encore une fraction importante (> 70 %) de la résistivité totale et où ρ_s a

pratiquement atteint sa valeur limite ρ_0, nous sommes dans les conditions de validité de l'expression

$$S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{e}\left[\frac{\partial \operatorname{Log} \rho(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F} \quad (^8),$$

soit encore $S = (\pi^2/3)(k^2 T/eE_F)x$; x dépend du mécanisme de diffusion; expérimentalement on trouve en général $1 \leqq |x| \leqq 3$, donc ici

$$0,14 \text{ eV} \leqq E_F \leqq 0,43 \text{ eV}.$$

Par ailleurs, l'ordre à courte distance entraîne pour S de faibles écarts à la loi linéaire au voisinage de T_c (9). Les écarts que nous observons ont le signe prévu pour des interactions ferromagnétiques.

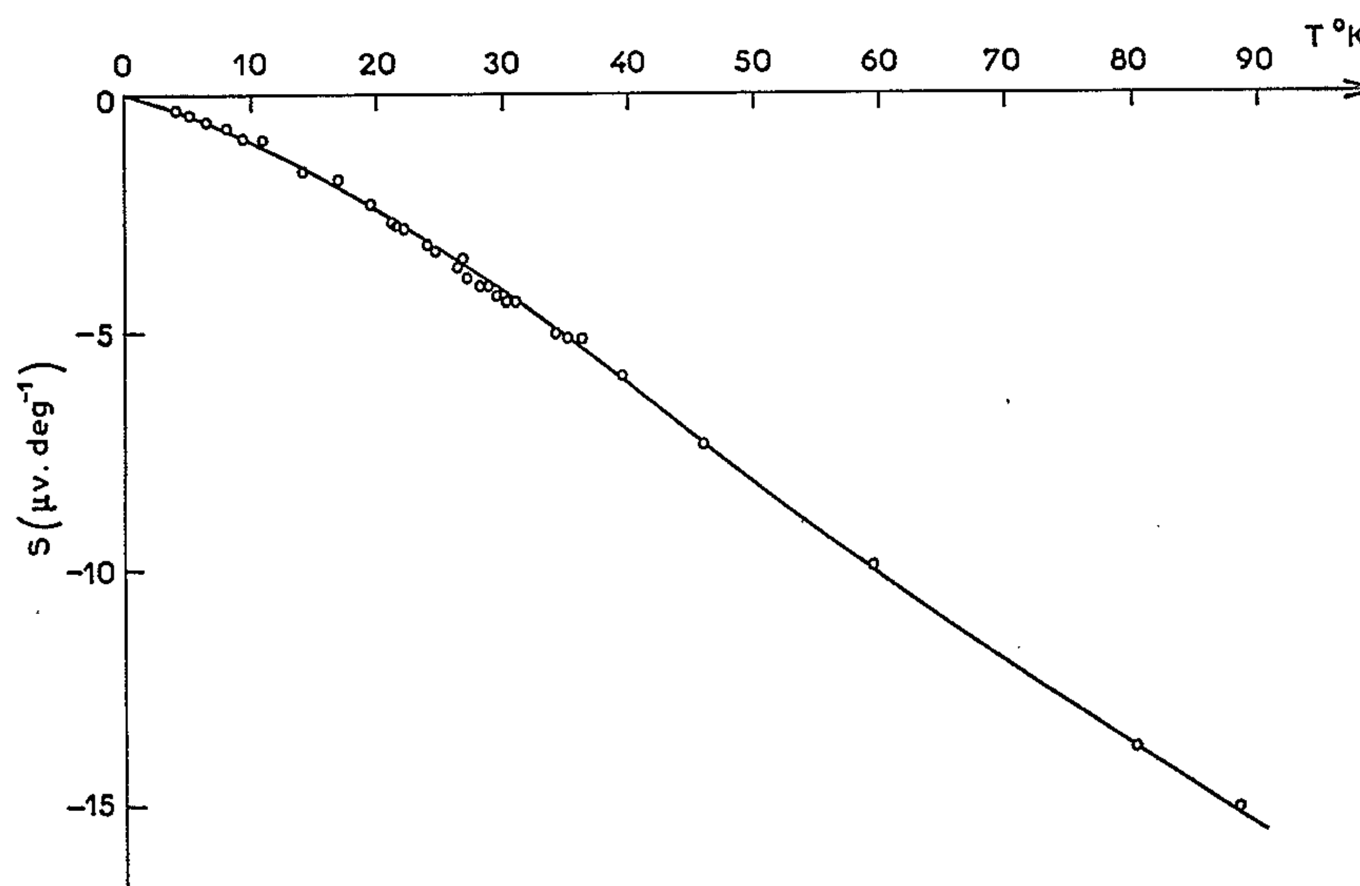


Fig. 2.

Il convient de souligner que les estimations de E_F obtenues, soit à partir des effets sur ρ de la diffusion critique des électrons, soit à partir de la pente de S aux températures les plus élevées, donnent des résultats cohérents. NNd serait donc un semi-métal et il serait alors impossible que les couplages magnétiques se fassent uniquement par l'intermédiaire des électrons de conduction. En effet, à l'aide de la constante de couplage Γ estimée à $(3,2\,\mu^{-1})$ eV/Å^3 à partir de l'expression (1), on calculerait dans ce cas (10) une température de Curie paramagnétique trop faible $(1,5\,\mu^{-1})$°K. L'échange direct est sans doute exclus, mais on peut raisonnablement envisager un mécanisme de superéchange.

Il faut cependant souligner deux points qui prêtent à discussion. Nous avons complètement négligé les effets du champ cristallin. Il conviendrait d'en tenir compte pour obtenir une expression plus rigoureuse de ρ_s; mais leur importance ne saurait être fondamentale puisque N Gd présente

le même type d'anomalie [11]. D'autre part, s'il existe dans N Nd comme dans d'autres nitrures [1] une surstructure magnétique on pourrait justifier l'anomalie de résistivité par une déformation de la surface de Fermi [12] au voisinage de T_c sans invoquer la diffusion critique. Mais on devrait alors observer une anomalie beaucoup plus marquée du pouvoir thermoélectrique.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler et E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 922.
(2) R. Didchenko et F. P. Gortsema, *J. Phys. Chem. Sol.*, 24, 1963, p. 863.
(3) J. J. Veyssie, J. Chaussy et A. Berton, *Phys. Lett.*, 13, 1964, p. 29.
(4) J. J. Veyssie, D. Brochier, A. Nemoz et J. Blanc, *Phys. Lett.*, 14, 1965, p. 261.
(5) J. P. Rebouillat et J. J. Veyssie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4239.
(6) G. Busch, P. Junod, F. Lévy, A. Menth et O. Vogt, *Phys. Lett.*, 14, 1965, p. 264.
(7) P. G. de Gennes et J. Friedel, *J. Phys. Chem. Sol.*, 4, 1958, p. 71.
(8) N. F. Mott et H. Jones, *Theory of the properties of metals and alloys*, Oxford Univ. Press, 1958.
(9) M. T. Beal, *J. Phys. Chem. Sol.*, 18, 1961, p. 150.
(10) P. G. de Gennes, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1836.
(11) J. J. Veyssie, J. Chaussy et A. Berton (à paraître).
(12) R. J. Elliot et F. A. Wedgwood, *Proc. Phys. Soc.*, 81, 1963, p. 846.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*
et *Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *La prévision des diagrammes Debye-Scherrer des petits cristaux de structure cubique-diamant.* Note (*) de M. **Paul Larroque**, Mlle **Marie-Renée Calsou** et M. **Jean-Jacques Couderc**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le calcul est fait, par application de la formule de Debye, pour des cristaux comprenant de 5 à 1332 atomes.

La fonction d'interférence G des cristaux homoatomiques finis, de structure cubique-diamant a déjà été calculée par König ([1]) et Rogowski ([2]), dans quelques cas simples, pour des édifices contenant 5 atomes au maximum (tétraèdre centré).

Les possibilités actuellement offertes par les calculateurs électroniques ([3]) permettent d'envisager des cristaux plus importants, quoique restant « petits ».

La méthode, déjà exposée ([4]), utilise la formule de Debye :

$$G = \sum_j A_j \frac{\sin x r_j}{x r_j},$$

A_j étant la « fréquence » de la distance interatomique r_j, dans le cristal et x, la variable habituelle en diffraction :

$$x = \frac{4\pi a \sin\theta}{\lambda}.$$

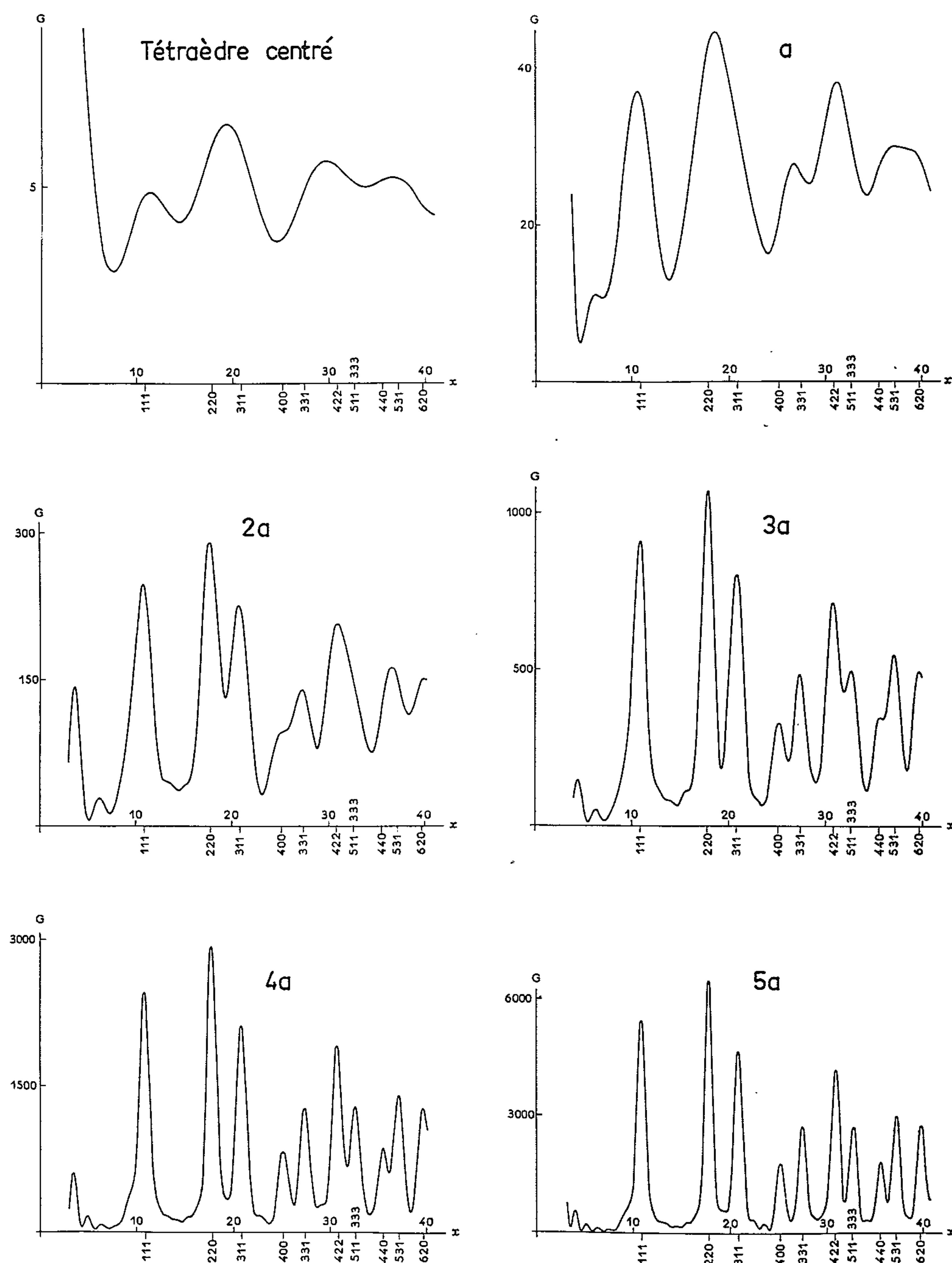
La principale difficulté consiste à dénombrer les A_j. Pour cela, nous utilisons nos calculs antérieurs sur les structures C. F. C. ([4]), compte tenu du fait qu'un édifice de structure cubique-diamant peut être considéré comme formé de deux réseaux C. F. C. décalés d'un quart de la diagonale du cube élémentaire. Dès lors, connaissant les r_j *dans* chacun des deux réseaux, il reste seulement à dénombrer les r_j *entre* les deux. Ce dénombrement reste cependant très laborieux.

La figure montre l'évolution de la fonction G selon la dimension de l'édifice, pour un cristal tétraédrique centré, puis pour des cristaux composés de deux individus C. F. C. *de forme cubique*, ayant chacun, successivement, une arête égale à a, $2a$, $3a$, $4a$, $5a$. Les populations ainsi prises en compte vont de 5 à 1332 atomes.

On constate que, pour un cristal « $2a$ », contenant 126 atomes, *presque tous* les anneaux sont séparés et que *tous* le sont pour un cristal « $3a$ » de 344 atomes. On peut donc estimer qu'un cristal de structure diamant de 300 atomes environ diffracte sensiblement comme un édifice indéfini. Cette observation est confirmée par la comparaison (tableau I) de la hauteur

des premiers pics de la fonction G et de celle des pics correspondants de la fonction G du *cristal indéfini* :

$$G_\infty = \frac{F^2}{f^2}\,\frac{p}{h^2+k^2+l^2}.$$



Fonction d'interférence calculée pour des cristaux de structure cubique-diamant. Le premier cristal a la forme d'un tétraèdre centré. Les cinq autres sont composés, chacun, de deux individus C. F. C. de forme cubique et d'arêtes *a*, 2*a*, ..., 5*a*. Ces cristaux contiennent respectivement 5, 28, 126, 344, 730 et 1332 atomes.

TABLEAU I.

Pic.	G_{2a}.	G_{3a}.	G_{4a}.	G_{5a}.	G_{∞}.
(111)...	100	100	100	100	100
(220)...	118	118	117	116	113
(311)...	91	88	85	83	82

[Les valeurs inscrites sont *proportionnelles* à celles fournies par le calcul. Un diviseur convenable a été adopté, pour chaque colonne, de façon à ramener à 100 la valeur de G pour le pic (111).

On voit, sur ce tableau, que les valeurs de G tendent vers celles de G_{∞}, à mesure que l'édifice grossit. On note également que, en supposant une concordance parfaite pour le pic (111) bien isolé, l'accord est moins bon pour les pics (220) et (311) qui, voisins, semblent interagir légèrement.

Il est souhaitable que ces valeurs *théoriques* soient comparées aux résultats *expérimentaux*, mais dans des conditions (de vide, en particulier) meilleures que celles réalisées antérieurement, ainsi que l'a montré Shishakov (5).

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) H. KÖNIG, *Optik*, 3, n° 3, 1948, p. 201.

(2) F. ROGOWSKI, *Z. Electrochem.*, 64, n° 2, 1960, p. 305.

(3) Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M. 650 de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse.

(4) P. LARROQUE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1992.

(5) N. A. SHISHAKOV, *Zh. Fiz. Khim.*, S. S. S. R., 33, n° 7, 1959, p. 1662.

(*Laboratoire de Physique structurale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la corrélation angulaire dans la réaction (p, pd) sur le carbone* 12. Note (*) de M. **Daniel Bachelier**, Mme **Monique Bernas**, MM. **Ivan Brissaud**, **Claude Detraz**, **Nripendra Ganguly** et **Pierre Radvanyi**, présentée par M. Francis Perrin.

Détermination expérimentale de la corrélation angulaire entre protons incidents de 155 MeV et deutons sortants dans la réaction (*p*, *pd*) sur le carbone, en vue de séparer les mécanismes de « pick-up » indirect et de « knock-out ». Les premiers résultats obtenus pour des angles d'émission de deutons de 28°1/4 et 38°1/4, et des énergies de deutons relativement grandes, montrent une corrélation angulaire maximale au voisinage de l'angle de la diffusion proton-deuton libre.

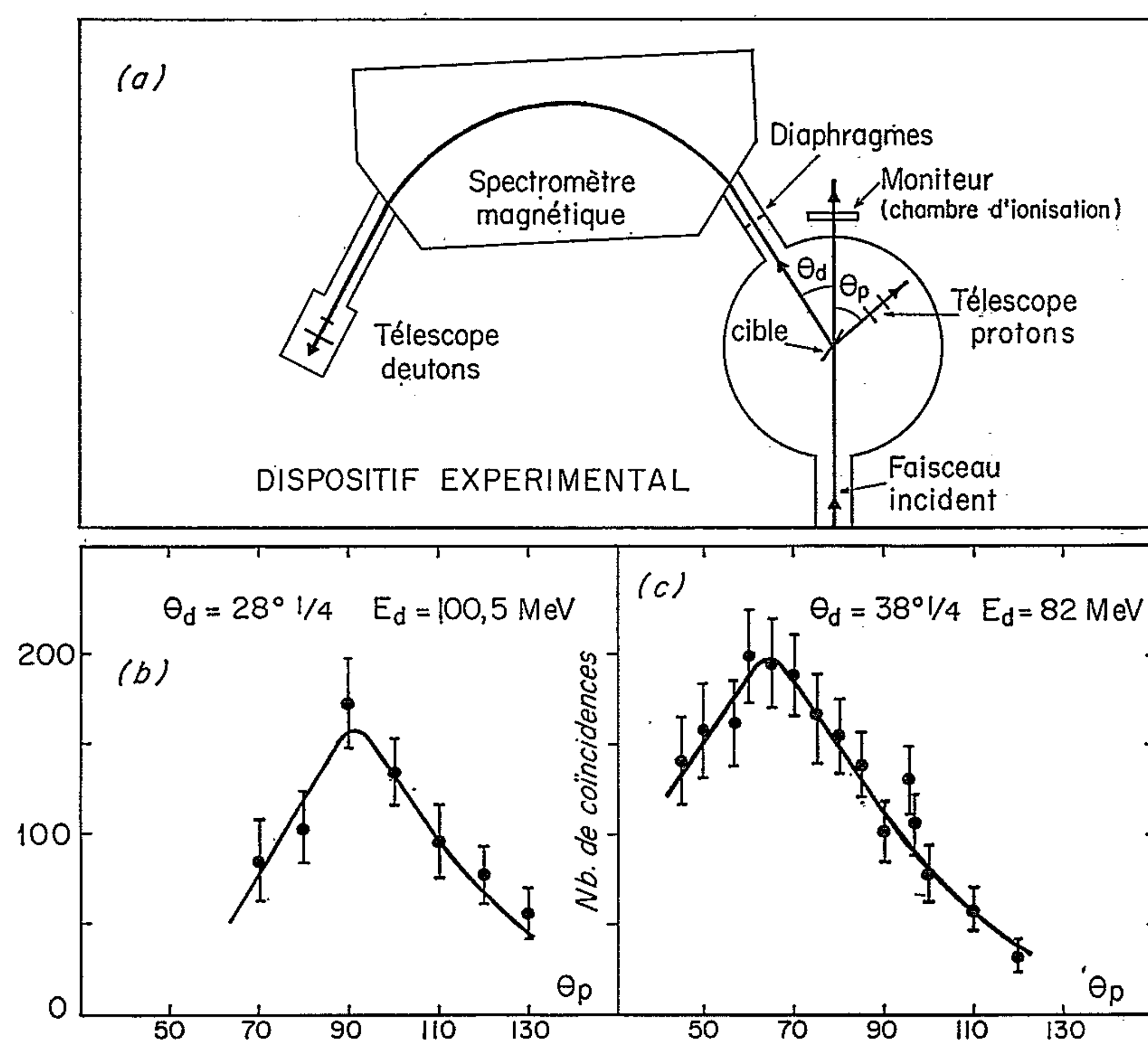
Les deutons émis par des noyaux de carbone bombardés par des protons de 155 MeV donnent lieu à deux sortes de spectres : un spectre discret correspondant à la réaction de pick-up direct (*p*, *d*) et un spectre continu de deutons correspondant à l'existence d'au moins trois corps dans l'état final (dont le noyau de recul) : réactions (*p*, *pd*), (*p*, *nd*), etc.

Dans une première série d'expériences, nous n'avions étudié que le spectre continu des deutons et ces mesures ne permettaient pas de séparer les divers mécanismes de réaction ([1]). Nous donnons ici les premiers résultats d'une expérience de détermination de la corrélation angulaire du deuton et du proton émis dans la réaction (*p*, *pd*) pour tenter de séparer les différents mécanismes en cause [([2]), ([3])] : *a*. « pick-up » direct avec formation d'un noyau résiduel excité dans la région du continu suivi par l'évaporation d'un proton; *b*. « pick-up » indirect (diffusion du proton incident par un premier nucléon du noyau suivie du pick-up d'un deuxième nucléon); *c*. « knock-out » d'une paire proton-neutron du noyau, avec ou sans échange. La séparation de ce troisième mécanisme doit fournir des indications sur les corrélations de paire dans la matière nucléaire. Ces divers mécanismes doivent conduire à des corrélations angulaires différentes.

Conditions expérimentales. — Nous avons choisi comme noyau cible le carbone 12, noyau léger à sous-couches complètes. On mesure les coïncidences entre deutons et protons pour un angle θ_d et une énergie E_d fixes des deutons, et un angle variable θ_p pour les protons par rapport à la direction du faisceau incident.

Les deutons sont analysés avec un spectromètre magnétique et les protons sortants sont détectés par un télescope de scintillateurs plastiques. Tous les déplacements ont lieu dans le plan horizontal. Ces premières mesures ont été faites à des angles θ_d de 28°1/4 et 38°1/4 et l'énergie des deutons a été choisie légèrement inférieure à celle du maximum du spectre continu (respectivement 100,5 et 82 MeV), conditions d'énergie proches de celles de la diffusion élastique proton-deuton libre. La simple analyse magnétique permet alors de séparer les deutons des protons.

Le faisceau incident du synchrocyclotron d'Orsay est extrait à l'aide de l'électrode auxiliaire « stochastique » de manière à améliorer son temps d'occupation. La normale à la cible de graphite de 80,1 mg/cm² est inclinée de 70° par rapport au faisceau, de manière à réduire la perte en énergie des protons sortants (*fig. a*). L'ouverture angulaire pour les deutons — déterminée par les diaphragmes d'entrée de l'analyseur — correspond à 2°6 horizontalement et à un angle solide Ω_d de $1,8.10^{-3}$ srad. Le scintillateur plastique de définition du télescope placé au foyer image du spec-



(*a*) Dispositif expérimental.
(*b*) Corrélation angulaire obtenue pour $\theta_d = 28°$ 1/4.
(*c*) Corrélation angulaire obtenue pour $\theta_d = 38°$ 1/4.

tromètre a une largeur de 12 cm, ce qui correspond à un intervalle relatif en énergie $\Delta E/E \simeq 3,4$ %.

Les protons sont comptés par un télescope de deux scintillateurs plastiques correspondant à un angle solide Ω_p de $6,7.10^{-3}$ srad. Ce télescope se trouve dans une enceinte d'air sous pression atmosphérique placée sous vide dans la chambre à réaction et mobile autour de la cible. Pour éliminer les protons et autres particules d'évaporation (dus à la formation de noyaux composés sous l'action des protons incidents) qui provoquent un grand nombre de coïncidences fortuites, deux écrans d'aluminium sont placés respectivement devant et entre les scintillateurs, afin d'arrêter tous les protons d'énergie inférieure à 20 MeV environ; par ailleurs, les conditions

cinématiques de l'expérience conduisent à une énergie maximale pour les protons à un angle θ_p donné. De la sorte, on mesure une section efficace différentielle $d^3\sigma/(d\Omega_d\, d\Omega_p\, dE_d)$ pour une certaine bande d'énergie des protons (environ 7 MeV pour $\theta_d = 28^\circ\ 1/4$ et environ 24 MeV pour $\theta_d = 38^\circ\ 1/4$) correspondant donc à l'état fondamental et aux premiers états excités du noyau résiduel ^{10}B : la bande d'énergie d'excitation de ^{10}B est ainsi plus petite à 28° 1/4 qu'à 38° 1/4 et il faut donc en tenir compte pour comparer les deux sections efficaces.

Les circuits de coïncidence de chacun des deux télescopes ont un temps de résolution $2\tau \simeq 10^{-8}$ s. La coïncidence entre protons et deutons est déterminée par un sélecteur dont le temps de résolution plus long $2\tau = 2{,}8.10^{-8}$ s permet de tenir compte des variations du temps de vol des deutons à travers le spectromètre magnétique. Un deuxième circuit identique détermine le nombre de coïncidences fortuites en mesurant les coïncidences entre les deutons émis lors d'un cycle radiofréquence du synchrocyclotron et les protons émis lors du cycle suivant (soit un intervalle d'environ 5.10^{-8} s). Les essais et réglages des appareils ont été effectués en utilisant la réaction de diffusion élastique protons sur deutons libres d'une cible de paraffine deutérée au même angle θ_d.

Résultats. — Nous avons, dans cette expérience, fait varier l'angle θ_p entre 45° et 130°. Aux angles plus petits, la diffusion élastique et inélastique des protons ainsi que d'autres réactions nucléaires augmentent notablement le nombre de coïncidences fortuites. Les taux de comptage sont typiquement de l'ordre de 50 coïncidences par heure et le rapport réelles/fortuites varie entre 8 et 4.

Résultats expérimentaux correspondant au maximum de la corrélation angulaire p-d.

(Les sections efficaces indiquées correspondent à une intégration sur les niveaux du noyau résiduel ^{10}B depuis l'état fondamental jusqu'à environ 7 MeV d'excitation pour 28° 1/4, et jusqu'à environ 24 MeV d'excitation pour 38° 1/4.)

θ_d	28° 1/4	38° 1/4
E_d (MeV)	100,5	82
$\dfrac{d^3\sigma}{d\Omega_p\, d\Omega_d\, dE_d}$ (au maximum) (μb.srad^{-2}MeV^{-1})	$\simeq$ 15	$\simeq$ 23
Corrélation maximale pour θ_p	$\simeq$ 91°	$\simeq$ 65°
Diffusion *p-d* libre correspondante : θ_p	90°	71°

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau et les figures *b* et *c*. Dans les deux cas, la corrélation angulaire est large (largeur totale à mi-hauteur d'environ 50°) et elle présente un maximum pour un angle θ_p très voisin de l'angle d'émission du proton dans la diffusion proton-deuton libre.

Nous ne sommes pas encore en mesure de dire si ce résultat est lié au choix particulier des conditions cinématiques dans cette première expé-

rience, ou s'il implique une prédominance de la réaction de knock-out avec des corrélations particulières proton-neutron dans les noyaux de carbone. Des calculs théoriques sont actuellement en cours ([4]), et nous nous proposons d'étendre ces mesures à des conditions cinématiques différentes pour le deuton et le proton sortants.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) P. Radvanyi et J. Génin, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 322; P. Radvanyi, J. Génin, I. Brissaud, C. Detraz, P. Benoist, R. Pasquier, J. Yoccoz et A. D'Hulst, *Proceedings of the Rutherford Jubilee International Conference*, 1961, p. 197.

([2]) J. Heidmann, *Phys. Rev.*, 87, 1950, p. 171; B. H. Bransden, *Proc. Phys. Soc. London*, 65 A, 1952, p. 730; W. N. Hess et B. J. Moyer, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 337; L. S. Azhgirei, I. K. Vzorov, V. P. Zrelov, M. G. Mescheriakov, B. S. Negarov et A. F. Shabudin, *J. E. T. P. (S. S. S. R.)*, 33, 1957, p. 1185; D. I. Blokhintsev, *J. E. T. P. (S. S. S. R.)*, 33, 1957, p. 1295; E. G. Beltrametti et G. Tomasini, *Nuovo Cimento*, 18, 1960, p. 668; R. Pasquier, *Thèse de Doctorat* 3e *Cycle*, Paris, 1961; A. D'Hulst, *Thèse de Doctorat* 3e *Cycle*, Strasbourg, 1961; K. Gottfried, *Ann. Phys.*, 21, 1963, p. 29.

([3]) Des mesures de ce type avec un dispositif différent ont été effectuées sur les noyaux de ^{6}Li et ^{7}Li; une corrélation angulaire étroite a été observée pour ^{6}Li et a été attribuée à une importante corrélation proton-neutron résultant de la structure particulière du noyau ^{6}Li : C. Ruhla, M. Riou, M. Gusakow, J. C. Jacmart, M. Liu et L. Valentin, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 282; Y. Sakamoto, *Phys. Rev.*, 134 B, 1964, p. 1211; D. F. Jackson et L. R. B. Elton (à paraître).

([4]) P. Benoist et M. Lhuillier, Communication privée.

(*Laboratoire Joliot-Curie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des rayonnements γ de* ^{182}Ta *à l'aide de détecteurs n-i-p au germanium.* Note (*) de MM. **Roland Henck**, **Lucien Stab**, **Paul Siffert** et **André Coche**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Étude à l'aide d'une diode au germanium compensé au lithium, du spectre γ émis au cours de la désintégration ^{182}Ta → ^{182}W, dans le domaine d'énergie de 850 à 1600 keV.

Les énergies et les intensités des rayonnements γ émis lors de la désexcitation de ^{182}W (formé par désintégration β^- de ^{182}Ta), ont été déterminées par différents auteurs [(1) à (3)]. Si le spectre de basse énergie est bien connu depuis les travaux de Murray (2), il n'en est pas de même en ce qui concerne l'intervalle d'énergie s'étendant de 850 à 1600 keV environ que nous avons étudié.

Nous avons utilisé dans ce but un spectromètre [réalisé au laboratoire (4)] constitué par une diode *n-i-p* au germanium compensé au lithium, de 1,1 cm^2 de surface utile et d'épaisseur égale à 1 mm. Pendant toute la durée des mesures, la jonction est maintenue sous vide et à la température de l'air liquide. Les impulsions issues du détecteur sont amplifiées dans un préamplificateur sensible à la charge (également construit au laboratoire) donnant une dispersion en énergie de 2,4 keV, puis dans un amplificateur à seuil et sont analysées par un sélecteur multicanaux.

Pour déterminer la variation, en fonction de l'énergie, de l'efficacité intrinsèque (ε) de détection par effet photoélectrique, nous avons tracé, dans les mêmes conditions géométriques que celles utilisées pour l'étude de ^{182}Ta, les spectres d'émetteurs γ (^{131}I, ^{207}Bi, ^{60}Co) pour lesquels les intensités relatives I_1, I_2, ... des raies émises sont connues. En mesurant les surfaces S_1, S_2, ..., sous les pics photoélectriques correspondants, on déduit les rapports S_1/I_1, S_2/I_2, ..., proportionnels aux efficacités ε_1, ε_2, ... Les résultats obtenus, normalisés en prenant arbitrairement égale à 1, la valeur de ε pour l'énergie de 364 keV, sont représentés sur la figure 1.

La source de ^{182}Ta (T = 112 jours) d'une intensité de quelques microcuries, a été préparée, en évaporant à sec, sur un support plastique, une solution contenant ce radioélément. Pour nous assurer de l'absence d'impuretés, nous avons fait, avec la même source, deux séries de mesures à cinq mois d'intervalle, sans trouver de modifications dans la forme des spectres.

Les figures 2, 3 et 4 montrent les spectres γ observés dans différents intervalles d'énergie. La source étant placée à 41 mm du détecteur, de surface 1,1 cm^2, la probabilité d'obtenir des pics dont l'énergie correspond à la somme de deux transitions en cascade, est pratiquement nulle. Il en

résulte que toutes les raies que nous observons proviennent des transitions directes à partir de niveaux situés à 1122 keV et plus, vers l'état fondamental et les deux niveaux de 100 et 329 keV.

TABLEAU I.

Énergies γ (keV).		Intensités relatives.			
Nuclear Data.	Présent travail.	Murray ([2]).	Backström ([5]).	Voinova ([3]).	Présent travail.
(893)	(893)	–	–	<1,4	1
927	(928)	–	–	3 ± 2	1
960	(958)	–	–	2,5 ± 1,5	2
1003	1001	–	–	9 ± 3	6 ± 2
1046	1045	–	–	–	2 ± 1
1122	1122	100	100	100	100
1155	1158	7	–	<4	3
1189	1189	45	–	45 ± 8	44
1222	1222	95	–	84 ± 8	72
1231	1230	50	–	35 ± 10	36
1254	1258	–	4	6 ± 2	4,5
1273	1275	–	3	3 ± 2	2
1289	1289	–	2	5 ± 2	4
1331	–	–	–	<0,6	–
–	1343	–	–	–	0,8 ± 0,16
1375	1374	–	<0,3	<1,4	0,7 ± 0,14

Les valeurs que nous avons déterminées, pour les énergies et les intensités des rayonnements γ, sont rassemblées dans le tableau I, ainsi que les résultats d'autres auteurs. On peut faire les remarques suivantes :

— les énergies mesurées à ± 1 keV près pour les raies de forte intensité, à ± 2 keV près pour les autres, sont en bon accord avec celles figurant dans *Nuclear Data Sheets*. Ce n'est que pour la transition de 1343 keV que l'écart (12 keV) avec la valeur indiquée (1331 keV) est significatif;

— les raies de 893, 928 et 960 keV ([3]) sont très mal définies, du fait de la présence d'une importante distribution Compton dans cette région. Les valeurs des intensités correspondantes, que nous indiquons dans le tableau I, ne constituent donc qu'un ordre de grandeur;

— aucun rayonnement d'énergie supérieure à 1374 keV n'a pu être mis en évidence;

— compte tenu des erreurs faites dans la détermination de la courbe de variation de l'efficacité ε (*fig.* 1), on peut estimer la précision des mesures d'intensités à ± 15 % (sauf dans les cas particuliers signalés sur le tableau I).

Les résultats présentés, qui complètent les mesures des intensités des raies de haute énergie de ^{182}Ta, effectuées par différents auteurs et, en particulier, par Voinova, montrent le grand intérêt de l'emploi en spectrométrie γ des détecteurs au germanium dont les performances pourraient être améliorées en utilisant un système réduisant le fond Compton.

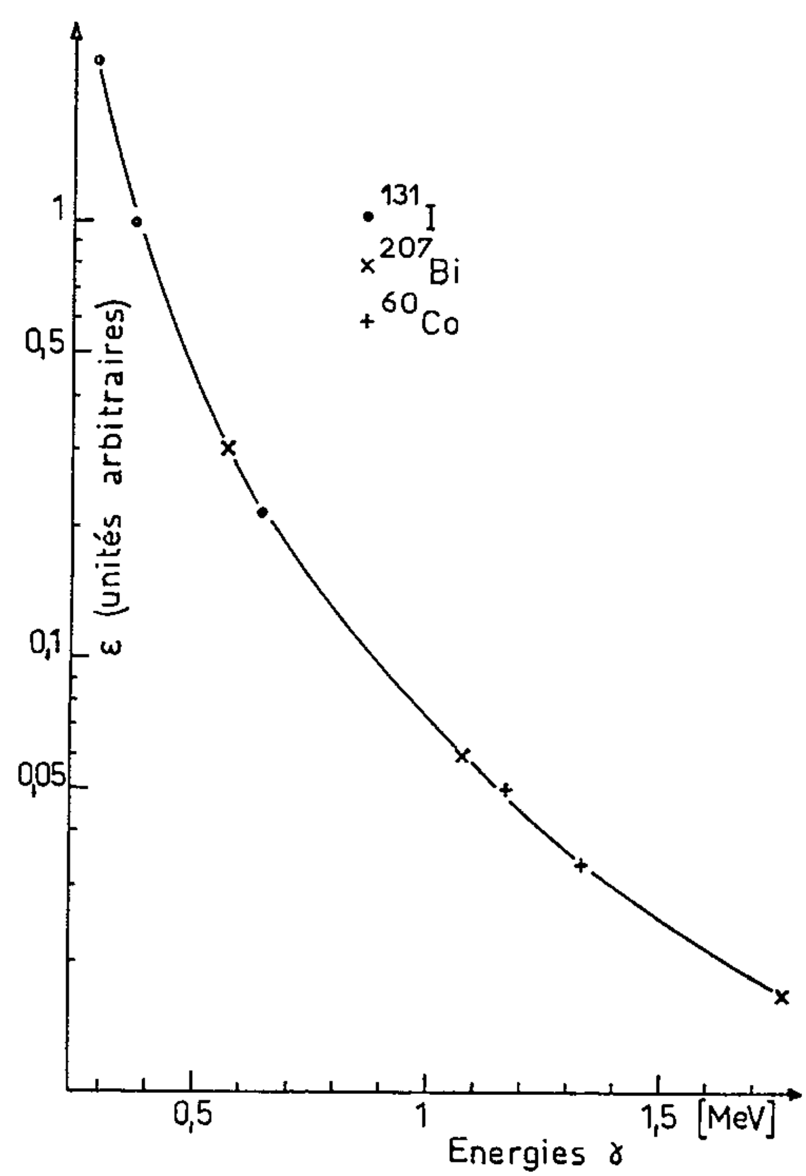


Fig. 1.

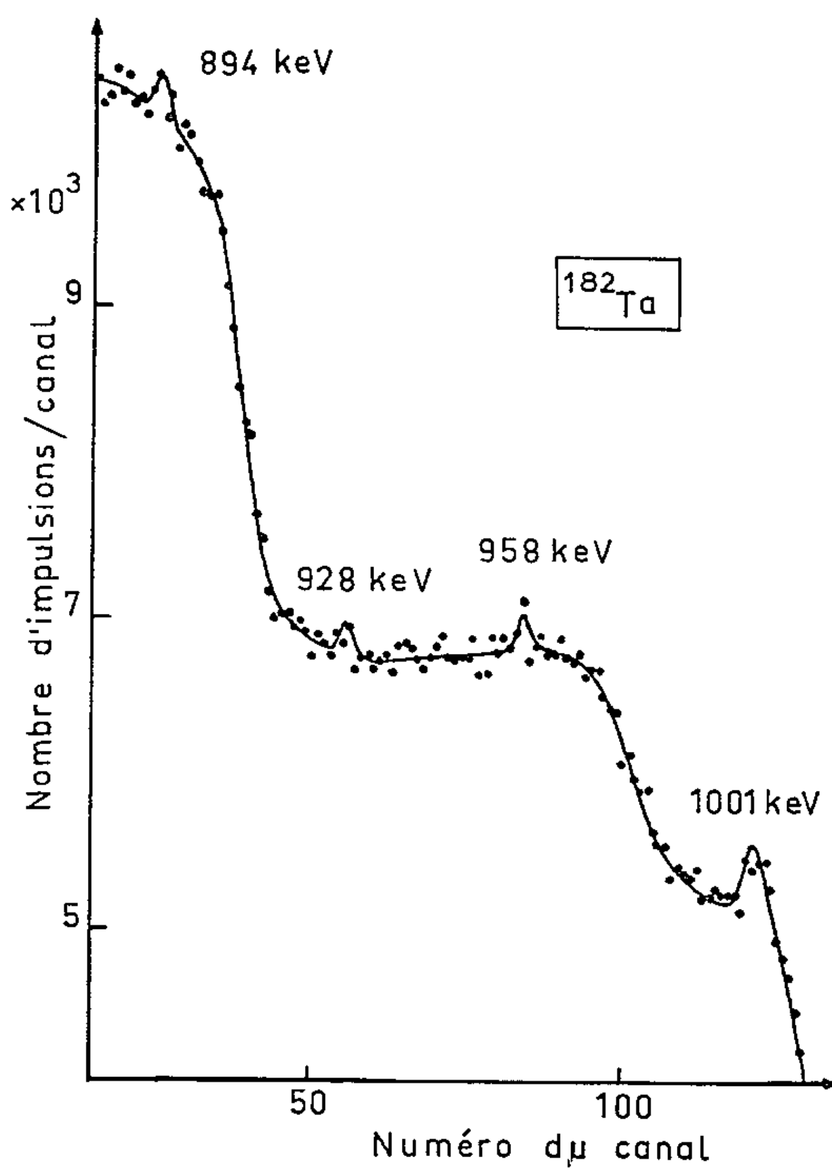


Fig. 2.

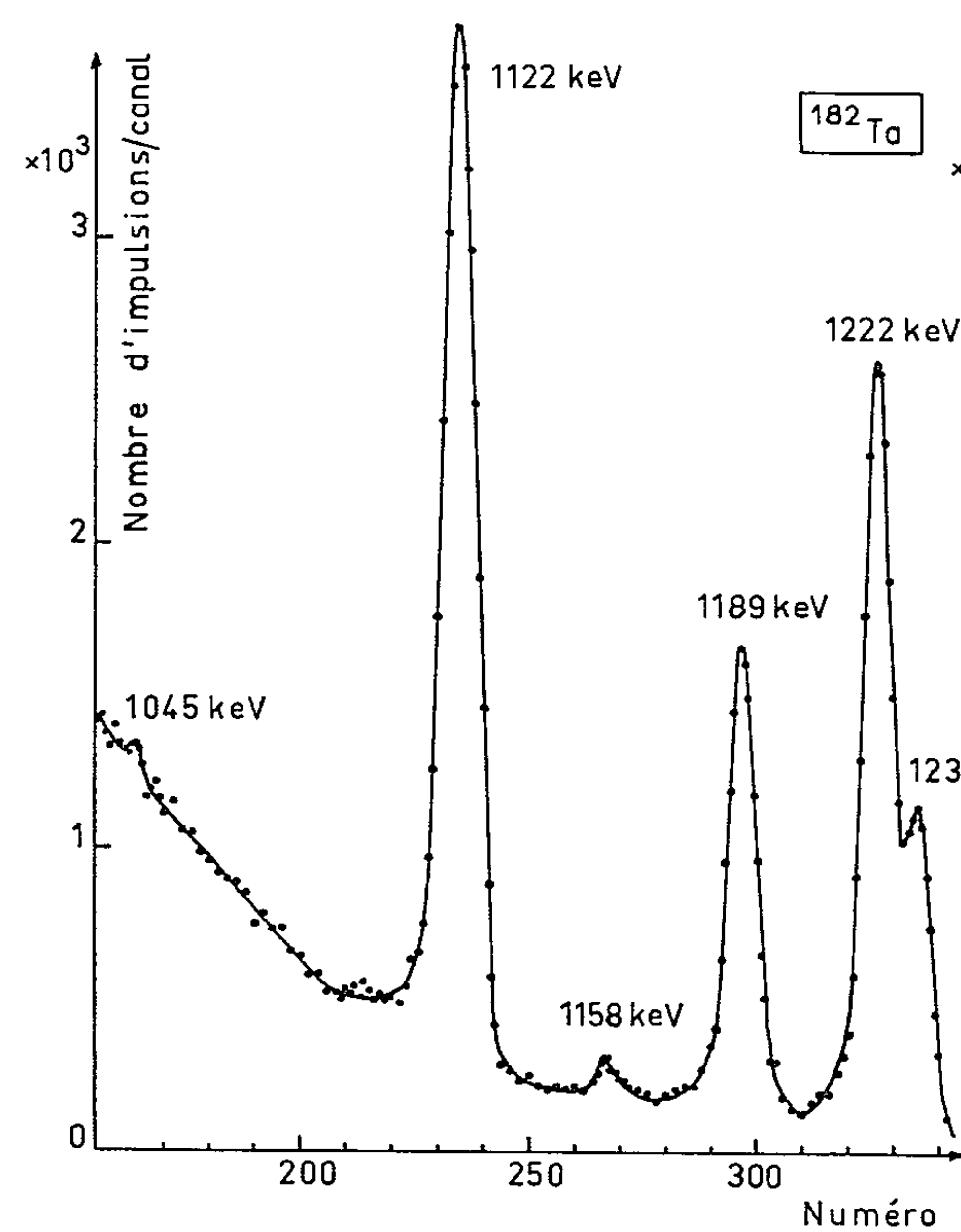


Fig. 3.

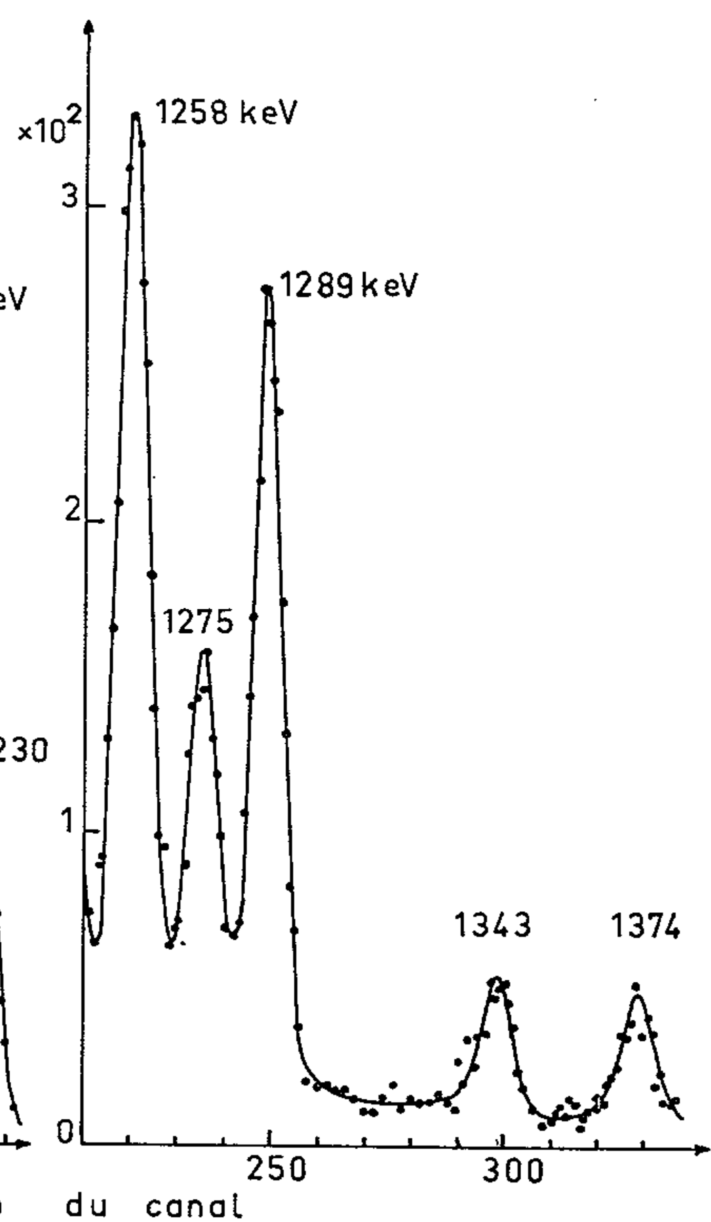


Fig. 4.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) C. M. Fowler, H. W. Kruse, V. Keshishian, R. J. Klotz et G. P. Mellor, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1082.

(2) J. J. Murray, F. Boehm, P. Marmier et J. W. M. Dumond, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1007.

(3) N. A. Voinova, B. S. Dzhelepov et N. N. Zhukovskii, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 23, 1959, p. 828.

(4) L. Stab, R. Henck, P. Siffert et A. Coche, *Nucl. Instr. and Meth.* (sous presse).

(5) G. Backström, *Arkiv Fysik*, 10, 1956, p. 387.

(*Centre de Recherches nucléaires, Département de Chimie nucléaire, Strasbourg-Cronenbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Interactions élastiques n-p à* 3-10 GeV. Note (*) de M. **Călin Besliu**, Mme **Tatiana Besliu**, Mlle **Anisoara Constantinescu**, Mme **Mariana Gavrilas**, M. **Alexandre Mihul**, Mme **Constanta Potoceanu**, Mme **Mihaela Teleman**, MM. **Vladimir Moroz**, **Nikolai Visnevski**, Mmes **Yan-Phu-Tsin** et **Larisa Nefedeva**, transmise par M. Horia Hulubei.

Les résultats expérimentaux sur les sections élastiques *n-p* à 3-10 GeV viennent compléter le peu d'informations existantes dans ce domaine.

On a utilisé pour ce travail des photographies obtenues à l'aide d'une chambre de 24 l à propane, exposée au faisceau de neutrons du syncrophasotron de Dubna. Les neutrons émis à 0° par une cible de beryllium, irradiée avec des protons de 10 GeV, ont un spectre continu avec un maximum à 5-7 GeV. La direction des neutrons, déterminée par les conditions géométriques, a été vérifiée à l'aide de la distribution des rayons γ sur des photographies prises dans l'absence du radiateur en plomb.

Sur les 10 000 photographies dépouillées, nous avons sélectionné 1100 événements du type proton associé à une étoile. L'association présume que :

— l'étoile soit contenue dans le plan formé par la direction initiale et celle du proton;

— les angles du proton et de la direction étoile-origine du proton, avec la direction incidente, suivent les lois des événements élastiques.

Dans ces conditions, nous avons pu séparer les événements ayant des angles de coplanarité allant jusqu'à 12° et la différence d'énergies initiale et finale inférieure à 200 MeV.

La mesure et le calcul pour la reconstruction géométrique des événements ont été effectués suivant le programme (1) pour les calculateurs électroniques C. I. F. A. (Bucarest). Les erreurs des coordonnées des points ont été : $\Delta x = 0{,}05$ cm, $\Delta y = 0{,}05$ cm, $\Delta z = 0{,}2$ cm.

Pour éliminer des 1100 événements choisis, les associations accidentelles, nous avons vérifié la cinématique élastique à l'aide d'un test χ^2 (2). 394 événements dont 33 % représentent encore des associations accidentelles, vérifient l'hypothèse avec une probabilité supérieure à 10 %. Une analyse supplémentaire nous a permis de conclure que, entre les événements avec l'énergie inférieure à 3 GeV, les associations accidentelles représentent 51 %, tandis que pour les événements avec l'énergie supérieure à 3 GeV, elles représentent seulement 12 %.

Pour l'étude de la section efficace, on a utilisé 128 événements entre 3 et 10 GeV, où le fond est plus petit.

La dépendance de la section efficace élastique du quadritransfer est donnée dans la figure 1 (*a*). La probabilité d'enregistrer les protons aux

transfers inférieurs à 0,02 (GeV/c)² étant petite, dans une chambre à propane, nous avons éliminé ces événements.

L'application des corrections pour la longueur potentielle du neutron et pour l'angle azimutal nous a conduits à la distribution 1 (*b*).

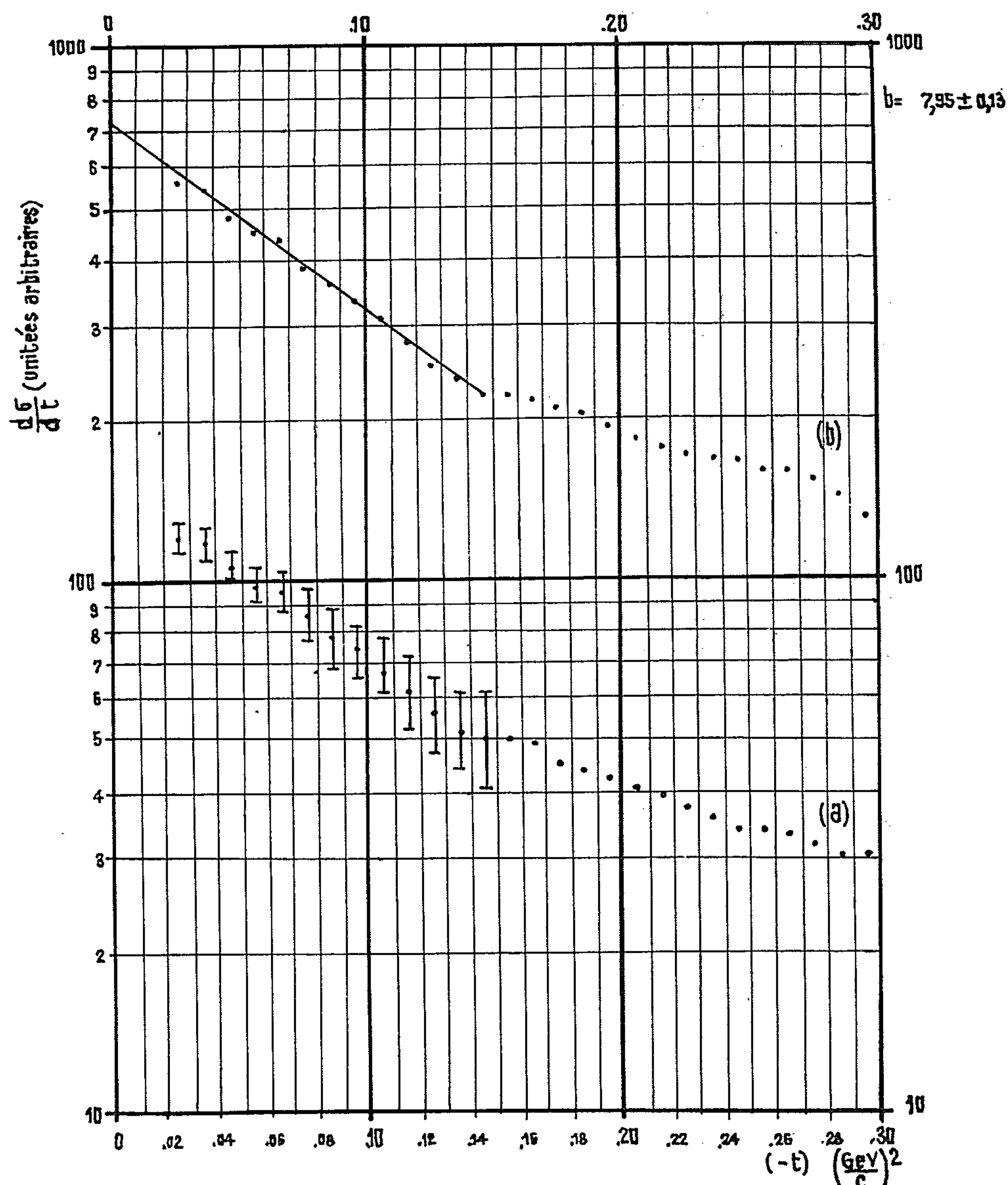


Fig. 1.

Pour la région de $-t = 0{,}035$ (GeV/c)² à $-t = 0{,}145$ (GeV/c)², la loi $d\sigma/dt = A\,e^{bt}$ donne une bonne approximation des données expérimentales pour

$$b = (7{,}95 \pm 0{,}13)\ (c/\mathrm{GeV})^2.$$

La comparaison des valeurs du paramètre *b* pour les interactions proton-proton avec notre valeur, indique une bonne concordance (tableau I).

TABLEAU I.

Énergie (GeV).	$\frac{d\sigma}{dt}$.	b (c/GeV)².	$\sigma_{\text{él pp}}$ (mbar).	Références.
4	$A e^{bt}$	6,74	13,2	(10)
8,35..........	$A e^{bt}$	9,8 ± 1,2	10,8 ± 0,8	(11)
6,8	$A e^{a+bt+ct^2}$	9,78 ± 0,21	11,79 ± 0,22	(6)
8,8	»	9,62 ± 0,22	11,71 ± 0,22	(6)
10,8	»	9,79 ± 0,23	11,04 ± 0,22	(6)
Notre valeur....	$A e^{bt}$	7,95 ± 0,13	11 ± 2	

Cet accord prouve, aux erreurs expérimentales près, l'indépendance isotopique de ces interactions.

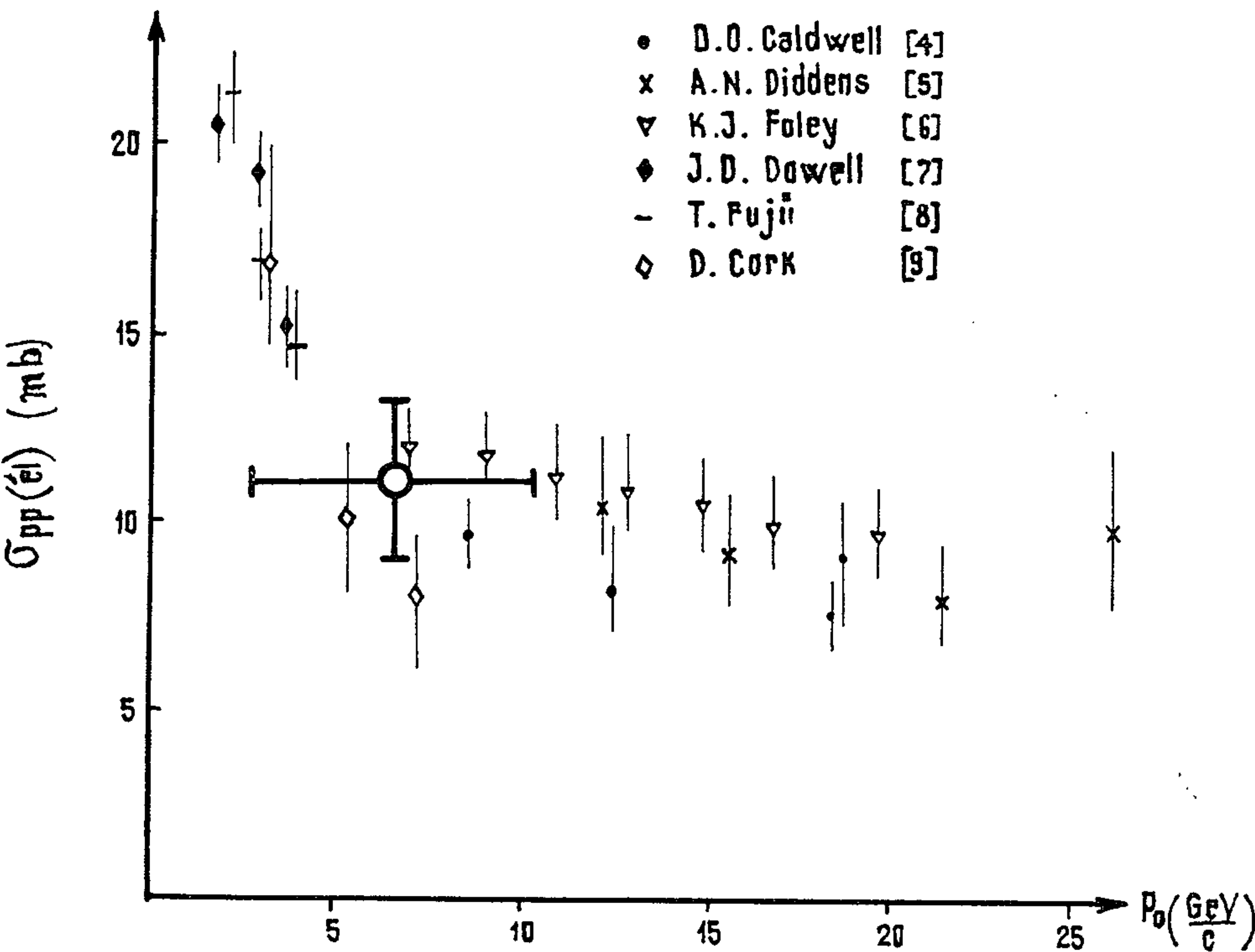


Fig. 2.

En utilisant le théorème optique et en admettant que l'amplitude de diffusion est purement imaginaire, nous avons calculé la valeur de la section élastique :

$$\sigma_{\text{él}} = \frac{\sigma_T^2}{16\,\pi\,\hbar^2}\,\frac{1}{b} = (11 \pm 2)\ \text{mbar.}$$

La valeur σ_T utilisée est (41,2 ± 1,7) mbar.

La valeur de la section efficace élastique pour le domaine d'énergie étudié est en accord avec les valeurs des sections efficaces élastiques proton-proton, comme on peut le voir sur la figure 2.

(*) Séance du 12 avril 1965.
(1) B. Cirstoiu, G. Martin et T. Ponta, Non publié, 1964.
(2) V. Moroz et coll., Non publié, 1964.
(3) M. N. Khachaturyan et V. S. Pantuyev, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1963, p. 80.
(4) D. O. Caldwell et coll., *Physics Letters*, 8, 1964, p. 288.
(5) A. N. Diddens et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 108.
(6) K. J. Foley et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 376; 11, 1963, p. 425; et 503.
(7) J. D. Dowell et coll., *Nuovo Cimento*, 18, 1960, p. 818.
(8) T. Fujii et coll., *Phys. Rev.*, 128, 1963, p. 1836.
(9) B. Cork et coll., *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 859.
(10) F. Conte et coll., *Report on the* 1964 *International Conference on high energy physics*, Dubna, 1964.
(11) Do In Seb et coll., *J. E. T. F.*, 44, 1963, p. 1487.

(*Institut Unifié de Recherches nucléaires de Dubna,*
Université de Bucarest.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un processus cinétique par étapes : la graphitation.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie, **André Marchand**, **Henry Gasparoux** et **Serge Flandrois**.

On décrit un processus cinétique, par étapes, qui se produit au cours de la graphitation mais qui pourrait être généralisable aux transformations non renversables conduisant à des systèmes de complexité croissante.

Le processus cinétique, ci-dessous décrit, a été découvert en étudiant la graphitation : transformation irréversible progressive, par pyrolyse, d'une substance carbonée en carbone prégraphitique puis en graphite; ou encore organisation progressive d'un système complexe de liaisons chimiques, dont le plus grand nombre réunit des atomes de carbone, en un réseau périodique tridimensionnel.

Étudier la cinétique d'une transformation consiste habituellement à mesurer, en fonction du temps, la vitesse de cette transformation définie au moyen des concentrations des produits réagissants. Or, ici, la notion de concentration n'a pas de sens, puisqu'il n'est pas possible de définir, et de doser des espèces chimiques au cours de l'évolution de la matière carbonée initiale. Aussi doit-on suivre cette évolution en choisissant des propriétés convenables, une seule ne suffisant qu'exceptionnellement à caractériser la structure de l'échantillon étudié.

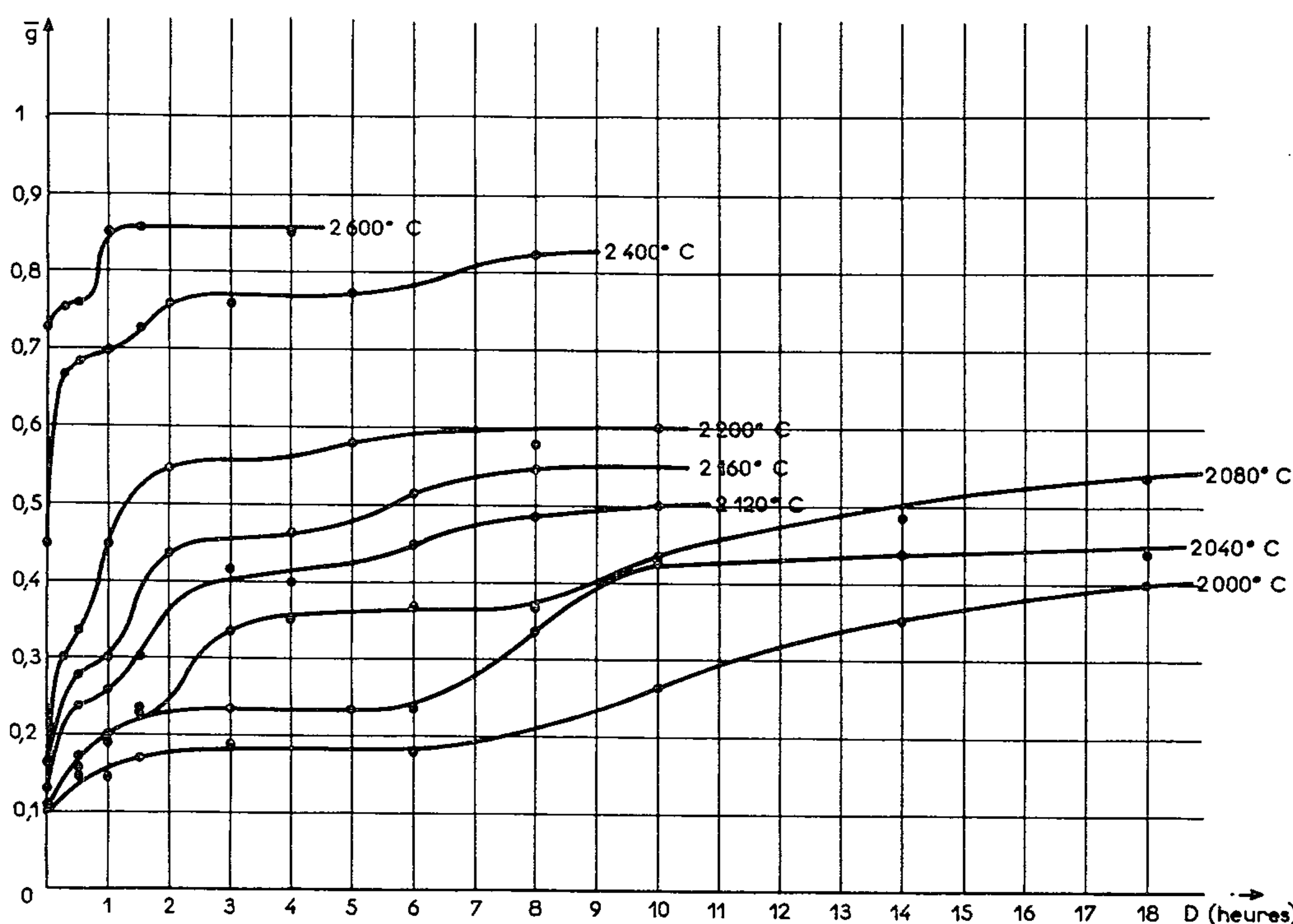


Fig. 1. — Variation du degré de graphitation en fonction de la durée de traitement.

Les propriétés choisies sont la distance $\bar{d}_{002}$ (¹) séparant les couches graphitiques et la susceptibilité diamagnétique moyenne $\bar{\chi}$ qui caractérisent respectivement les structures géométrique et électronique (²).

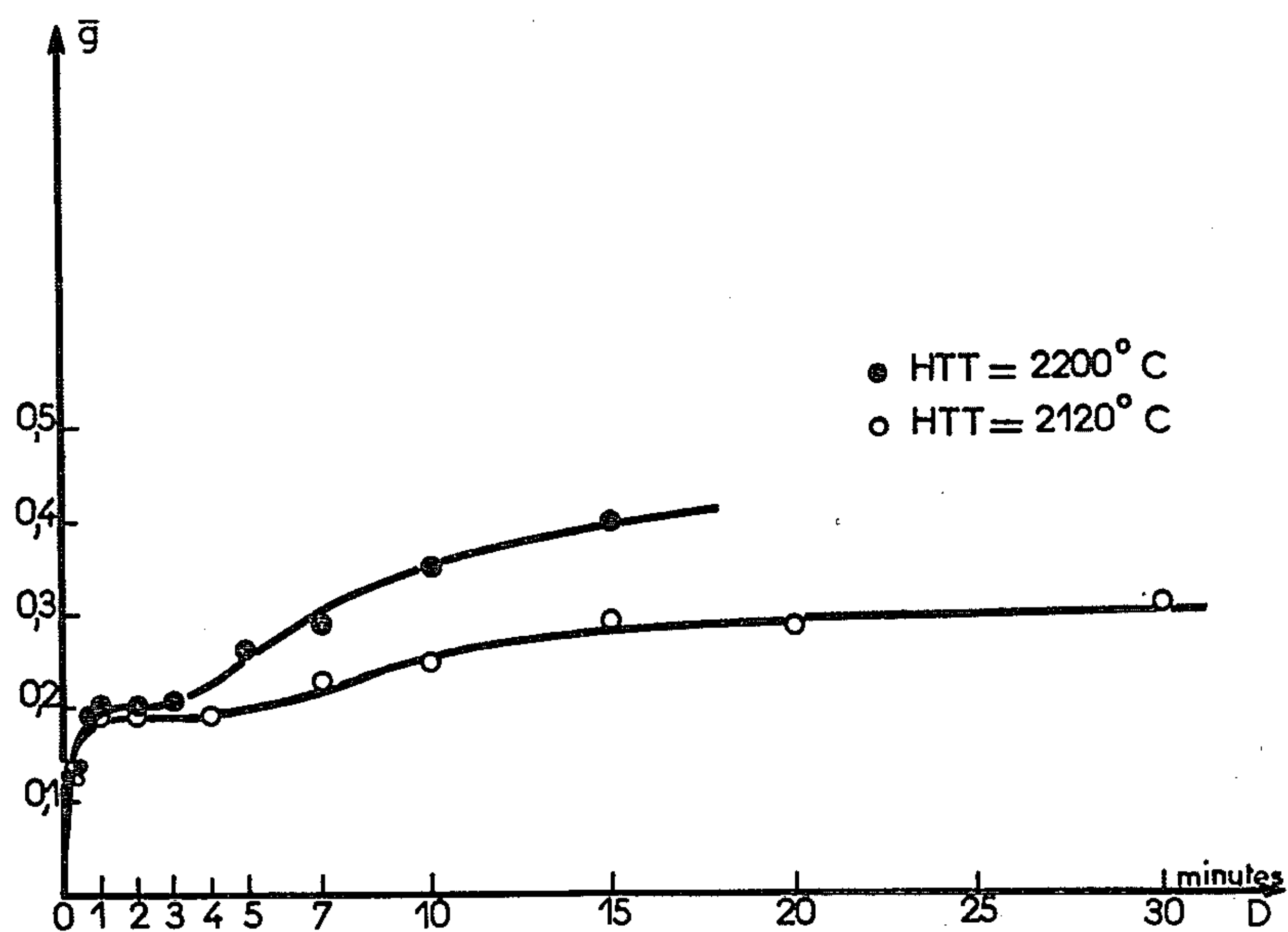


Fig. 2. — Étude des temps courts.
Variation de $\bar{g}$ en fonction de la durée de traitement.

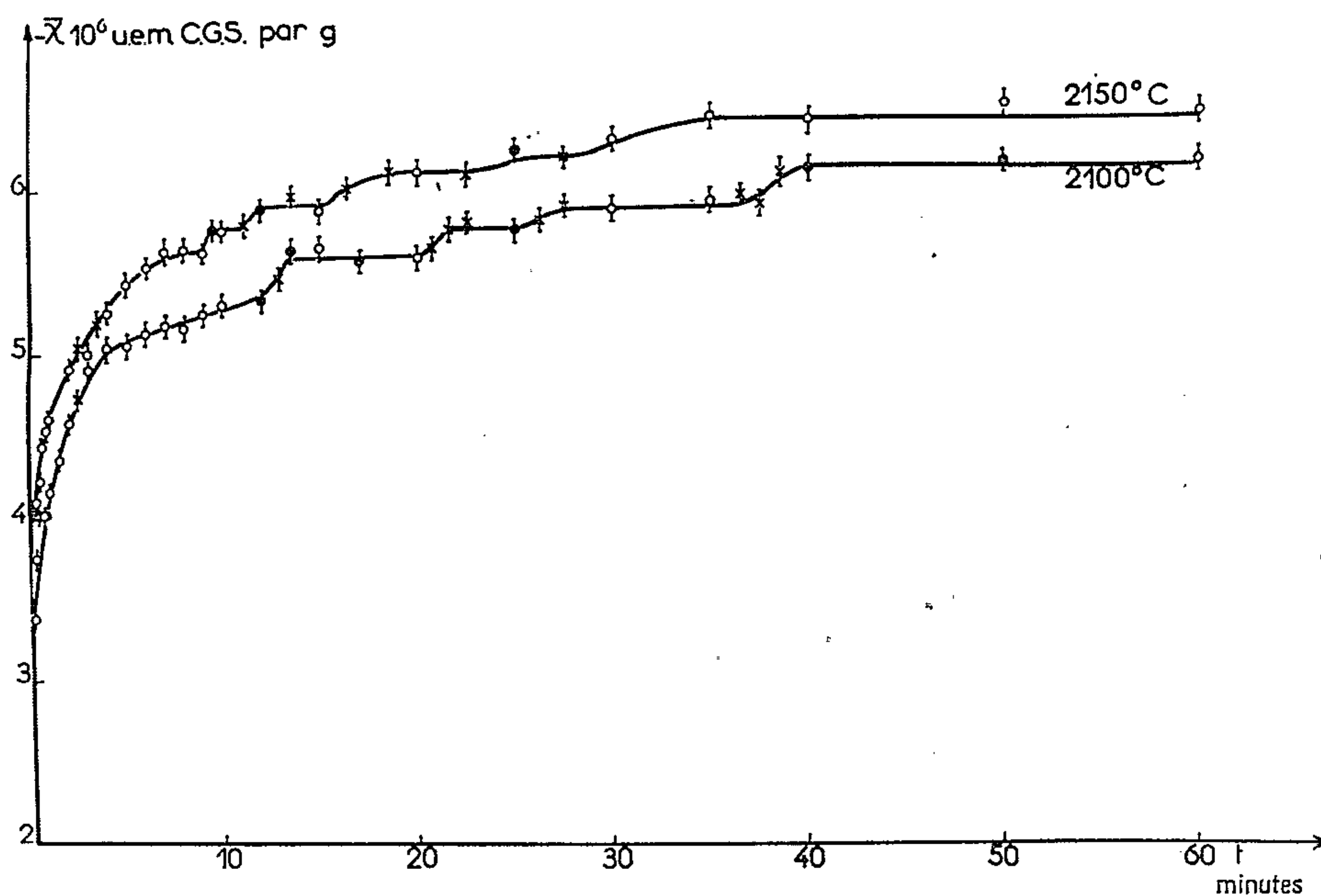


Fig. 3.

La figure 1 représente en fonction de la durée de traitement D le degré de graphitation $\bar{g}$ d'un coke de brai (³) à différentes températures de traitement H. T. T. Les figures 2 et 3 précisent les premières étapes du

phénomène suivies soit par $\bar{g}$, soit par $\bar{\chi}$ dans les premières minutes. La figure 4 représente les transformations isothermes d'un noir d'acétylène Shawinigan suivies par l'évolution de $\bar{\chi}$ en fonction de D.

On constate que le processus cinétique est un processus par étapes ([4]).

Au début de chaque étape la transformation est très rapide et elle s'arrête en fin d'étape pour reprendre rapidement au début de l'étape suivante. Ce processus par étapes intervient dès les premières secondes de la transformation ([5]).

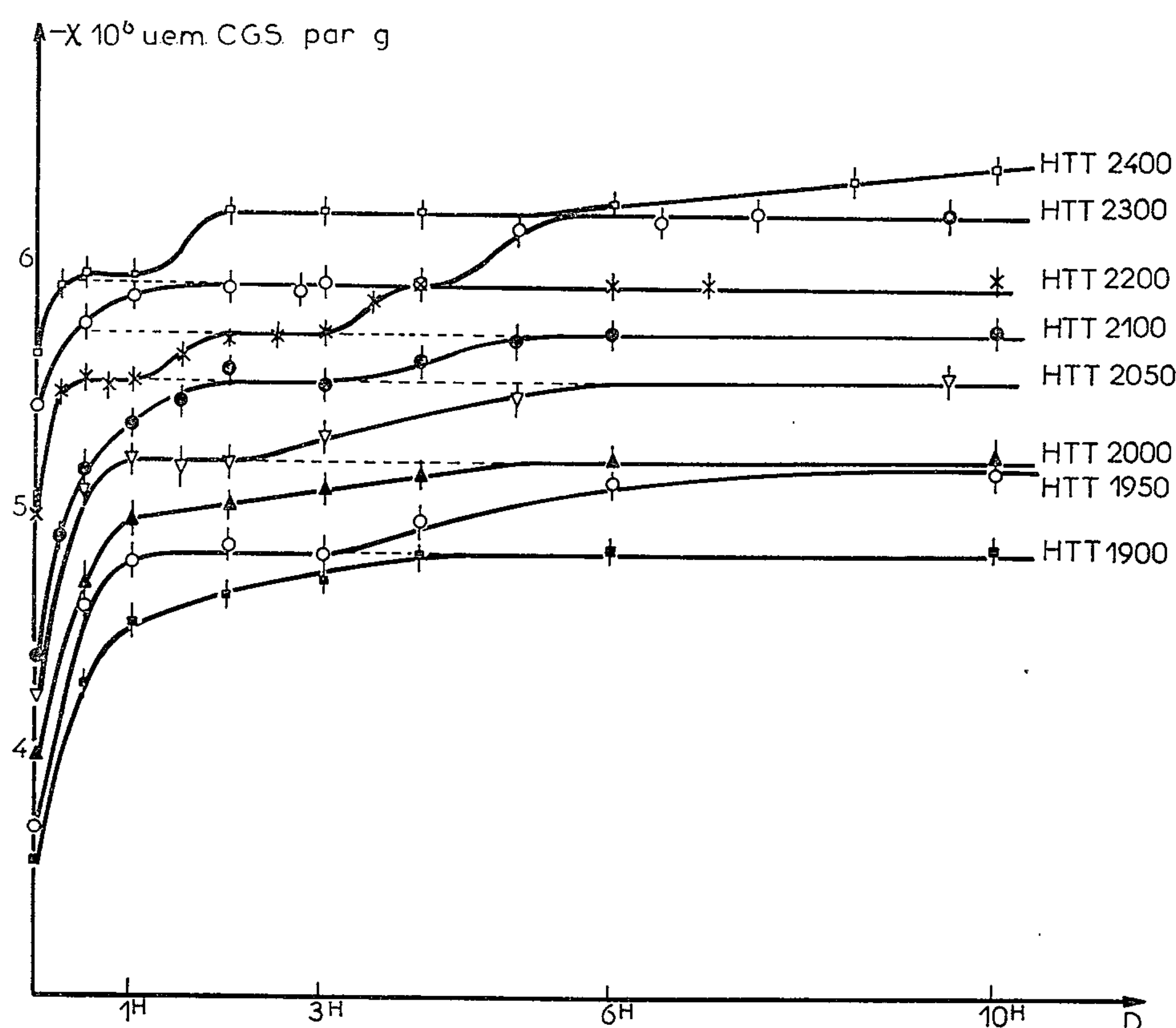


Fig. 4.

Il reste à préciser à quelle réorganisation profonde correspond le palier de l'évolution des propriétés considérées qui prépare le déclenchement de l'étape évolutive suivante en interdisant le retour réversible vers les étapes antérieures.

Bien que l'analyse et l'interprétation de ces courbes soient réservées à un Mémoire ultérieur, il faut cependant faire remarquer dès maintenant que ce processus d'évolution n'est certainement pas limité à la transformation particulière qu'est la graphitation. La transformation irréversible d'un système complexe en systèmes de complexité croissante devrait obéir à une cinétique par étapes. Les systèmes biologiques pourraient probablement permettre de vérifier cette proposition.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) On utilise également le degré de graphitation $\bar{g}$ lié à $\bar{d}_{002}$ par

$$\bar{g} = \frac{3,44 - \bar{d}_{002}}{3,44 - 3,354},$$

$\bar{d}_{002}$ est déterminé au moyen des rayons X;
$\bar{\chi}$ est mesuré à l'aide d'un appareil classique (2).

(2) *Les Carbones*, Masson, Édit. Paris, 1965.

(3) Coke de brai sélectionné par le Groupe Français d'Études des Carbones (2).

(4) Ce processus cinétique par étapes a été décrit pour la première fois par A. PACAULT, A. MARCHAND et H. GASPAROUX, *Carbon Conference*, Tokyo, juillet 1964, III, 16-1.

Lors de nos premiers travaux sur la cinétique de graphitation, des courbes régulières avaient été tracées au mieux, compte tenu des points expérimentaux. L'amélioration de nos techniques, entraînant l'augmentation de la précision, permit de mettre en évidence les étapes décrites dans cette Note. Il est intéressant de remarquer que cette constatation étant désormais faite, on peut alors deviner les paliers dans nos premiers travaux (M. MAZZA, A. MARCHAND et A. PACAULT, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 657 et M. MAZZA, *Ibid.*, 1964, p. 721) et dans ceux récents de RICHARDSON, *Aerospace Corporation*, 25 janvier 1965 et de PANDIĆ, *Conférence de Londres sur les Carbones*, avril 1965.

(5) L'étude de la cinétique de graphitation au cours des premières secondes a été décrite pour la première fois dans les résumés envoyés en janvier 1965 par A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX et S. FLANDROIS, *Carbon Conference*, Cleveland, juin 1965.

(*Département de chimie physique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'oxydation de couches minces orientées de zirconium.* Note (*) de M. **Michel Denoux**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude de l'oxydation, dans l'air et l'oxygène sous pression réduite, de couches minces orientées de zirconium, nous a permis de préciser l'évolution structurale de l'oxyde en fonction de la température. On décrit les relations d'épitaxie oxyde cubique-métal et oxyde monoclinique-oxyde cubique. On présente une interprétation des résultats basée sur les relations cristallographiques établies.

Plusieurs travaux récents ont mis en évidence la présence de zircone cubique [(1), (2)] et de zircone quadratique (3) dans les couches d'oxyde formées sur le zirconium en dessous de 850°C.

En oxydant dans l'air sous 10^{-5} mm de mercure et dans l'oxygène sous 1 mm de mercure, des couches minces de zirconium Van Arkel obtenues par vaporisation (4), nous avons cherché à préciser les domaines d'apparition des différentes formes de la zircone et à établir les relations d'épitaxie qui les relient.

A la température ambiante les couches minces condensées sur support cristallin présentent toujours, en plus des interférences normales du zirconium, des raies ou taches supplémentaires que nous avons pu interpréter à l'aide d'une maille rhomboédrique de paramètres : $a = 3{,}53$ Å; $\alpha = 57°15'$.

Les relations d'épitaxie sont les suivantes :

[111] rhomboèdre//[001] métal,

$(1\bar{1}0)$ rhomboèdre//(11.0) métal.

Nous pensons que cette structure rhomboédrique résulte d'un réarrangement local de la solution solide zirconium-oxygène due à l'interaction des atomes du métal avec les atomes de l'atmosphère résiduelle adsorbés sur le récepteur.

Par chauffage de 1 h à 320°C sous 10^{-5} mm d'air, on transforme complètement les couches minces de zirconium en zircone cubique. Le diagramme cubique CFC qui apparaît seul au début de l'oxydation s'enrichit de raies interdites quand le métal disparaît. Après refroidissement, cette structure évolue très lentement vers la forme monoclinique. La structure rhomboédrique disparaît lors de la formation de la zircone cubique.

En portant la zircone cubique de 320 à 350° on fait apparaître les interférences (111) et $(1\bar{1}1)$ de la zircone monoclinique, ainsi qu'un dédoublement de la raie (200); par contre, la raie (220) ne subit pas de modifications. Cette structure se conserve jusqu'à 850° où la transformation en zircone monoclinique est complète.

Les relations d'épitaxie oxyde cubique-métal sont les suivantes :

a. (001) oxyde cubique//(0$\bar{3}$.4) métal;
[110] cubique//[100] métal; [1$\bar{1}$0] cubique//[243] métal;
b. (111) oxyde cubique//(00.1) métal,
[110] oxyde cubique//[100] métal.

En général, il se superpose à ces orientations monocristallines une structure fibreuse incomplète autour de [110] oxyde cubique.

L'oxyde monoclinique se développe à partir de l'oxyde cubique avec les relations d'épitaxie suivantes :

a. (001) oxyde monoclinique//(001) oxyde cubique,
[100] monoclinique//[100] cubique; [010] monoclinique//[010] cubique;
b. ($\bar{1}$11) oxyde monoclinique//(111) oxyde cubique,
[$\bar{1}$10] monoclinique//[1$\bar{1}$0] cubique.

Pour le type d'épitaxie *b*, la désorientation autour de l'axe [110] monoclinique est importante et augmente au fur et à mesure que la transformation se poursuit.

Lors du chauffage dans l'air à la pression atmosphérique ou dans l'oxygène à 1 mm de pression, la zircone cubique se forme à 200°C. Elle se décompose à partir de 250°C et pour des températures plus élevées, la transformation se poursuit de la même façon que lors des chauffages sous 10^{-5} mm Hg d'air.

La formation de zircone quadratique au cours de la transformation ne peut pas être mise en évidence avec certitude. Toutefois, par chauffage rapide sous 10^{-5} mm Hg d'air d'une couche mince de zirconium, on obtient à 450° de la zirone cubique CFC qui se transforme brutalement à 700° en zircone quadratique, donnant elle-même de la zircone monoclinique à 850°.

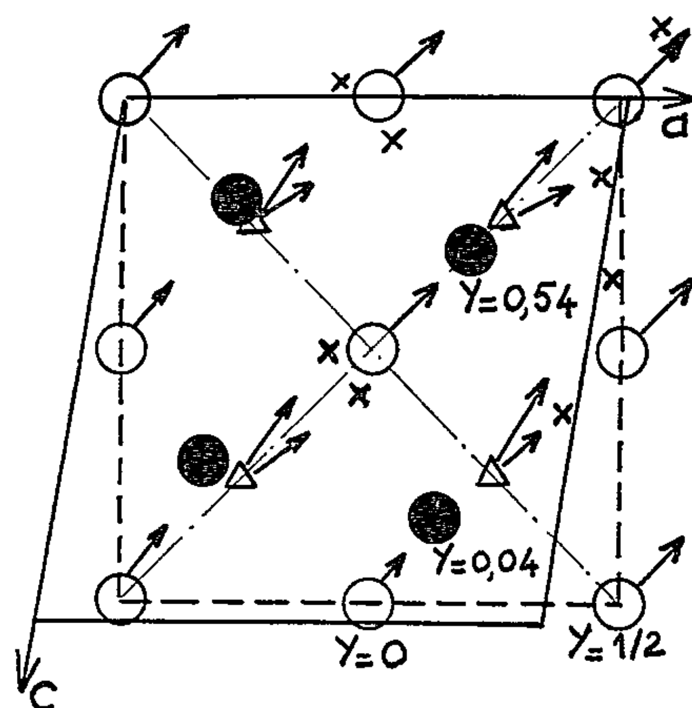
Ces données expérimentales nous conduisent à formuler les hypothèses suivantes :

1° Toutes les formes de la zircone autres que monoclinique ne sont pas stœchiométriques;

2° La zircone cubique est un état transitoire instable qui se transforme en zircone monoclinique par un mécanisme de diffusion préférentielle dont la figure donne un schéma possible. Pour établir ce schéma on a pris la structure monoclinique établie par J. D. Mc Cullough et K. N. Trueblood [5] et une structure cubique du type fluorine parfait, en tenant compte de la relation d'épitaxie [100] monoclinique//[100] cubique. Ce schéma montre que les plans (110) restent quasi-invariants dans la transformation. Il n'interdit pas un léger déplacement des ions oxygène dans ces plans au début de la transformation, expliquant la décomposition de la structure CFC en cubique simple. Les contraintes produites par l'insertion de nouveaux ions oxygène dans la structure lacunaire de la zircone CFC, où les liaisons oxygène-oxygène sont anormalement courtes (2,53 Å),

peuvent suffire à provoquer ce déplacement. La propagation de la transformation conduit à la formation de macles (110) monoclinique, ce qui explique bien l'augmentation du taux de désorientation autour de [110] monoclinique quand la transformation s'accélère.

3° Lors des chauffages rapides, le mécanisme de diffusion proposé n'a pas le temps de s'installer et les transformations se font alors par glissements et maclages ([6]).



Projection sur le plan (010)
des structures de la zircone monoclinique et de la zircone cubique.
Schéma de déplacement des ions.
○ Zr, position initiale; ● Zr, position finale;
△ 0, position initiale; × 0, position finale.

En conclusion, l'oxydation du zirconium en couches minces conduit toujours à la formation de zircone monoclinique, mais par l'intermédiaire des phases transitoires décrites dans cette Note que nous avons pu également mettre en évidence dans les couches d'oxyde formées sur des plaquettes de zirconium massif oxydées sous basse pression d'oxygène.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) I. I. Korobkov, D. V. Ignatov, A. I. Yevstyuklin et V. S. Yemelyanov, *Proc. Second Int. Conf. Peac. Us. At. Ener.*, A, Conf. 15 P 2054, Genève, 1958.

([2]) H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel et D. F. Fischer, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 506-507.

([3]) J. Debuigne et P. Lehr, *Mem. Scient. Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 911.

([4]) M. Denoux et F. Lecœuvre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2476.

([5]) J. D. Mc Cullough et K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 507.

([6]) H. Curien, A. Rimsky et M. Gasperin, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 79, 1956, p. 523.

(*Laboratoire de Rayons X, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation de petites quantités d'acides à l'aide d'une résine échangeuse d'anions.* Note (*) de Mlle **Françoise Lesquibe** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise au point d'un mode opératoire analytique permettant d'identifier les constituants d'un mélange de divers acides carboxyliques, élués dans l'ordre de leurs constantes d'ionisation croissantes. La méthode est applicable à des prises d'essai renfermant moins de 10 millivalences-g de chaque acide.

Dans une Note précédente [1] et dans sa thèse sur la dégradation du glucose par l'acide nitrique [2], l'un de nous a décrit une méthode permettant d'analyser un mélange d'acides à l'aide d'une résine échangeuse d'anions, mais il a été montré [[2], p. 15] que, dans les conditions de travail adoptées, on pouvait isoler à l'état pur et identifier seulement les constituants dont le mélange renfermait au moins 0,006 valence-g (0,006 mole pour un monoacide, 0,003 mole pour un biacide). Compte tenu des petites quantités de produits obtenues au cours d'autres recherches, il nous a paru utile de réduire ces limites au dixième.

Le mode opératoire consiste à introduire dans un tube assez de résine pour retenir tous les acides de la solution à analyser (avec une marge de sécurité de 20 %), à faire passer cette solution dans la colonne maintenue verticale et à déplacer ensuite les acides retenus. Pour cela, on fait passer sur la résine un acide auxiliaire de force supérieure à toutes celles des acides du mélange. On recueille successivement chaque éluat et on en détermine la concentration et le pH dont on déduit la constante apparente d'ionisation à l'aide d'une abaque appropriée.

Les conditions de travail initiales étaient les suivantes : nature de la résine, duolite A 40 d'une capacité de rétention égale à 1,2 valence-g d'acide par litre; diamètre des grains de résine, 0,08 cm; volume de résine utilisé, de 100 à 250 cm^3; température ambiante, vers 20°; diamètre du tube, 2,6 cm; longueur du tube, de 20 à 50 cm; fractionnement des solutions acides en éluats unitaires de 100 cm^3, s'écoulant en 20 à 30 mn. Les mesures ont été fidèles et précises pour des concentrations comprises entre 0,01 et 0,05 N.

L'expérience montre que les acides sont élués les uns après les autres, dans l'ordre de leurs constantes d'ionisation croissantes. Lorsque le nombre de valences-grammes de chacun de ces acides est suffisant, on observe, au cours de la succession des éluats, des paliers de constantes d'ionisation, paliers séparés par des zones de mélange. L'expérience montre également qu'avec ce mode opératoire, le nombre des éluats d'une zone de mélange est une constante de l'ordre de 4 ± 1, à l'exception des éluats de la première zone de mélange (eau pure et premier acide) dont le nombre peut être

supérieur à cause des traces d'alcali restées dans la résine après régénération, malgré les lavages.

Un palier de constante d'ionisation doit être matérialisé par au moins deux éluats du même acide pur. Il est généralement encadré par deux zones de mélanges comprenant chacune quatre éluats et renfermant chacune des quantités équivalentes de l'acide du palier considéré et de celui du palier voisin. Dans ces conditions, un acide donné ne peut être identifié que si le mélange en contient assez pour donner six éluats. Comme la normalité minimale d'un éluat (déterminée par celle de l'acide fort auxiliaire) ne peut, pour la fidélité et la précision des mesures, tomber au-dessous de 0,01 N, le nombre de valences-grammes d'un acide du mélange nécessaire pour que cet acide puisse être identifié est $6 \times 100 \times 0{,}01/1000 = 0{,}006$.

Nous nous sommes proposé de diviser par dix cette limite en réduisant au dixième les volumes de résine utilisés et les éluats et en opérant dans un tube homothétique de capacité dix fois plus faible, sans modifier les temps d'écoulement et la grosseur des grains. En effet, toutes les résines industrielles ont à peu près le même diamètre moyen; un broyage, suivi de blutage, aurait risqué de modifier d'une façon imprévisible la capacité de rétention pour un volume donné et de fournir, au lieu de grains sphériques, des fragments de formes quelconques dont l'empilage irrégulier aurait aggravé les difficultés de filtration, par une multiplication des cheminements favorisés et par la création de zones pratiquement imperméables.

On pouvait cependant prévoir que l'augmentation relative de la grosseur des grains par rapport aux dimensions de la colonne accentuerait l'influence néfaste de ces cheminements favorisés. Pour remédier à cet inconvénient majeur, nous avons saturé dans les mêmes conditions au moins quatre petites colonnes apparemment identiques. A cause des différences d'empilage des grains d'un tube par rapport à ceux d'un autre, on constate effectivement des variations du simple au quadruple entre les nombre d'éluats des premières zones de mélange, depuis l'apparition des premières traces d'acide jusqu'à sa sortie à une concentration constante égale à celle de l'acide introduit au sommet de la colonne. Nous avons toujours choisi la colonne présentant le plus faible nombre d'éluats de transition, 4 ou même moins, et nous avons constaté que si l'on régénère la résine de cette colonne sans la remuer, de façon à ne pas modifier l'empilage des grains, elle peut fournir des rendements de séparation en acides purs tout à fait comparables à ceux qui avaient été obtenus dans la plupart des colonnes de volume décuple, non sélectionnées.

Pour effectuer avec précision les séparations analytiques envisagées sur des mélanges ne renfermant que 5 à 7 millimoles de chaque acide, il a fallu surmonter deux autres difficultés : à cette échelle réduite, les modes opératoires décrits antérieurement entraînent une disparition

apparente d'au moins la moitié du premier acide élué et du dernier. La récupération incomplète de l'acide le plus faible tient à ce que, même après un lavage soigné dans le petit tube, la résine régénérée retient des quantités de soude non négligeables avec lesquelles l'acide le plus faible entre le premier en contact, lors de la saturation par la solution renfermant le mélange. La colonne n'est pas assez longue pour décomposer totalement le sel qui en résulte. Un moyen d'éviter cette perte consiste à ajouter au mélange à analyser un acide auxiliaire de force inférieure à celle de l'acide le plus faible : c'est alors lui qui n'est pas complètement récupéré lors de l'élution.

La seconde difficulté résulte du fait que si l'on déplace un acide incomplètement dissocié par un acide tel que l'acide nitrique, dont l'ionisation est totale en solution aqueuse, et si l'on utilise pour identifier les acides la méthode simple qui consiste à calculer leur constante d'ionisation à partir d'un titrage et d'une mesure de pH, le résultat peut être gravement faussé par le passage trop rapide d'une petite quantité de l'acide fort dans l'éluat qui paraît alors ne renfermer que ce dernier. Pour remédier à cet inconvénient, il suffit de déplacer le mélange d'acides organiques à l'aide d'un acide auxiliaire, tel que l'acide sulfurique, dont la force ne soit pas trop supérieure à celle de l'acide le moins faible du mélange. On peut aussi introduire cet acide auxiliaire dans le mélange, afin qu'il joue le rôle de tampon vis-à-vis de l'acide fort utilisé pour l'élution (tableau).

Acides du mélange analysé.	Acides auxiliaires.	Constantes d'ionisation apparentes.	Quantité introduite	Quantité récupérée	Différences
			en 10^{-4} valence-g.		
	Acétique	$1,86.10^{-5}$	77	(55)	
Lactique		$1,55.10^{-4}$	50	49	-1
d-tartrique		$1,17.10^{-3}$	60	66	$+6$
Oxalique		$3,8.10^{-2}$	70	67	-3
	Sulfurique	env. 10^{-1}	75		
	Nitrique	complètement ionisé	Élution par une solution N/20		

Si l'on observe ces précautions, les essais sont quantitativement répétitifs à moins de 10 % près. Lors de la mise au point d'une méthode de synthèse, cette précision est, le plus souvent, suffisante pour permettre de comparer sur de petites prises d'essai les rendements fournis par diverses modifications du mode opératoire.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) F. Lesquibe, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2690.
(2) F. Lesquibe, *J. Recherches C. N. R. S.*, n° 62, mars 1963, p. 33-71.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Mise en évidence de transitions électroniques privilégiées dans les plasmas froids initiateurs de couches minces.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Michel Samirant**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans le but d'élucider l'un des mécanismes possibles intervenant dans la synthèse des couches minces métalliques et diélectriques à partir de plasmas froids, nous nous sommes préoccupés de l'analyse spectrographique de ces derniers.

Nous nous sommes limités à l'étude d'un dispositif de décharge constitué par une cathode de cuivre et un mélange gazeux réactionnel, d'argon et d'oxygène. Le domaine spectral étudié s'étend de 3 900 à 6 000 Å. Rappelons d'abord que d'études effectuées antérieurement dans notre laboratoire [(1) à (3)] il résulte que la condensation de plasmas froids de (Cu, A, O_2) sur des supports en silice est justiciable d'un diagramme de phases à trois domaines, fonctions du champ réduit $E^* = E/P$ (E, champ appliqué; p, pression du gaz), pour autant que nous nous sommes placés dans les conditions d'une chute cathodique normale. Ces trois domaines correspondent dans l'ordre de croissance de E^* à la synthèse de Cu_2O, CuO et Cu (3). Leurs frontières dépendent, entre autres, de la composition du mélange gazeux.

Dans la présente Note, nous voudrions exposer l'essentiel des phénomènes que nous avons remarqués dans le cas particulier où le plasma a une composition initiale de 71 % O_2 et 29 % A. A ce cas correspondent les domaines suivants :

— domaine I : $E^* < 5\,500 \pm 50$ ($V.m^{-1}.Pa^{-1}$), formation de Cu_2O;
— domaine II : $5\,500 < E^* < 7\,250$, formation préférentielle de CuO;
— domaine III : $E^* < 7\,250$, formation de couches de cuivre pur.

Nous avons, dans ce cas, effectué l'analyse spectroscopique des plasmas soumis à des champs E^* choisis arbitrairement dans les trois domaines précités, soit :

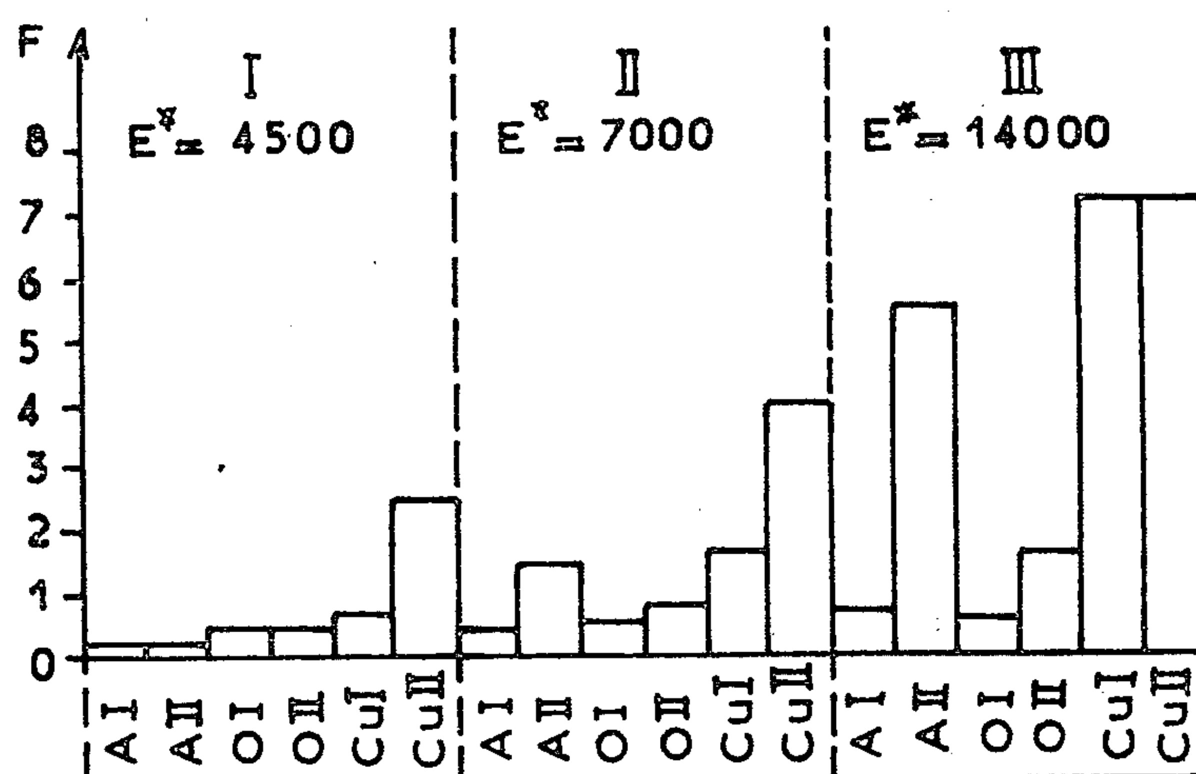
$$E^* = 4\,500,\quad 6\,000\quad 14\,000\ (V.m^{-1}.Pa^{-1}).$$

Les références nous ont été fournies par l'analyse spectrale des décharges lumineuses obtenues pour les mêmes champs dans O_2 pur et A pur avec une cathode de cuivre pur. Il convient de préciser que les tensions mesurées aux bornes des électrodes sont fonction du mélange gazeux pour une même tension appliquée. Nous avons donc choisi comme paramètre fixe de référence la tension fournie par le générateur en circuit ouvert (tension appliquée). La pression est dans tous les cas de 0,1 torr. Les tensions

particulières sont récapitulées comme suit :

Tension appliquée (V)	2 025	2 240	4 700
» dans 71 % O_2 — 29 % A (V)...	900	1 400	2 800
» » O_2 pur (V)	860	1 350	2 700
» » A pur (V)	680	760	1 840

Les spectres correspondant au mélange présentent pour les trois tensions un fond continu qui, très faible pour $3\,900\,\text{Å} < \lambda < 4\,500\,\text{Å}$, augmente régulièrement pour des longueurs d'onde plus grandes et présente un maximum marqué entre 5 300 et 5 700 Å. Les spectres de A, par contre, ne présentent pratiquement aucun fond continu, ce qui est surprenant, mais en accord avec les travaux de Kistemaker ([5]). Sur les spectrogrammes enregistrés la surface d'une raie est représentative de l'énergie totale mise



en jeu dans la transition correspondante. Dans le but de mettre en évidence celles qui interviennent dans la décharge, nous avons procédé à leur étude comparative pour différents éléments sur un même enregistrement, et nous avons suivi l'évolution de quelques-unes d'entre elles, en fonction de la composition du plasma et de la tension appliquée. L'intensité d'une raie dépendant de l'importance des populations des niveaux impliqués, il est possible de comparer, par leur intensité relative, les raies à l'intérieur d'un même état spectral d'un même élément; il est moins facile de comparer deux états spectraux différents d'un même élément et nous n'avons pas, actuellement, la possibilité de comparer les éléments entre eux.

Afin d'évaluer, pour un même élément, les rapports de probabilité des différentes transitions au cours de la décharge nous avons pris comme bases les intensités « normales » des transitions données par les tables, et nous avons comparé les intensités théoriques et expérimentales par la formule empirique suivante :

$$F = 100 \frac{S}{I} \frac{I}{T},$$

où S, surface du pic étudié; I, intensité relative théorique; T, temps de pose en minutes. A neutre étant peu affecté par la décharge, la faible dispersion de F (A I) dans A pur valide notre relation.

Nos résultats font apparaître l'extrême atténuation des raies de A dans le mélange. La présence d'O_2 semble inhiber fortement les transitions de A, tout particulièrement pour les transitions comprises entre 4 000 et 5 000 Å, où elles disparaissent quasi totalement.

D'autre part, le spectre de cuivre, qui est normalement assez fourni en raies faibles mais d'intensités voisines, ne montre, dans nos expériences, qu'un petit nombre de raies très exaltées par rapport au reste du spectre, notamment (λ en Å) :

Cu I : 4 062,70, 4 248,96, 5 105,54 et 5 153,235;

Cu II : 4 043,50, 4 505,99, 5 051,78 et 5 072,29.

Celles-ci pourraient correspondre aux réactions mises en jeu au cours du processus de formation des oxydes.

Si nous considérons l'ensemble des valeurs de F pour chaque élément, dans chaque état et pour chaque tension, nous pouvons établir une moyenne correspondant à chaque état et obtenir le graphique suivant. Nous voyons immédiatement que les facteurs F(O II) et F(A II) qui étaient équivalents respectivement à F(O I) et F(A I) pour 900 V, croissent plus vite que ces derniers pour des tensions supérieures. D'autre part F(Cu I) est inférieur à F(Cu II) pour 900 et 1400 V; ces deux états deviennent équivalents pour 2 800 V.

Interprétation des résultats. — Deux théories peuvent être invoquées pour expliquer la formation d'oxydes par condensation de plasmas froids :

1° ces oxydes se forment directement sur la couche métallique déposée;

2° ils sont déjà initiés dans le plasma lui-même.

Nous voudrions montrer que ce dernier mode de formation est parfaitement possible. Le libre parcours moyen $\bar{\lambda}$ des particules dans le plasma est donné par la relation

$$\bar{\lambda} = (\sqrt{2}\pi\sigma^2 n)^{-1}.$$

On obtient un ordre de grandeur de $\bar{\lambda}$ pour le mélange (71 % O_2-29 % A) pour $p = 10^{-1}$ torr, en prenant comme section efficace σ la moyenne géométrique des sections efficaces individuelles. Nous supposons aussi que la distribution des vitesses est conforme à la statistique de Maxwell-Boltzmann; nous obtenons ainsi : $\bar{\lambda} = 2{,}3$ mm.

Dans nos expériences, nous avons utilisé une cathode de cuivre placée à 14 mm de l'anode. Dans ce volume de plasma, nous pouvons considérer qu'une particule de cuivre éjectée de la cathode aura des chances de heurter, avec probabilité de réaction, un atome de O_2 avant de parvenir jusqu'au support froid placé au niveau de l'anode. Nous postulons présentement que les chaînes de réactions donnant naissance aux oxydes sont initiées dans le plasma. Ces chaînes restent encore à être déterminées.

Pour l'instant, essayons de définir les paramètres qui, en variant avec E*, conduiront à volonté, soit à la synthèse des oxydes diélectriques, soit au dépôt métallique, à partir d'un même mélange gazeux initial.

En ce qui concerne la synthèse des oxydes, nous pouvons d'ores et déjà constater que les réactions conduisant à CuO s'initient dans un plasma beaucoup plus riche en O II que celles qui conduisent à Cu_2O (*voir* figure). D'autre part, en raison de la tension supérieure appliquée, dans la formation de CuO, l'énergie totale disponible est plus grande que pour la formation de Cu_2O. Ces faits sont en accord avec la stabilité plus importante de Cu_2O (ΔH de formation : 40 kcal/mole) par rapport à celle de CuO (ΔH de formation : 35 kcal/mole).

Il serait cependant souhaitable de connaître l'énergie d'activation de telles réactions. Pour des tensions plus élevées, ces mêmes chaînes n'auraient plus la possibilité de conduire à la synthèse des oxydes dans la phase gazeuse. Nous admettrons aussi que le cuivre est éjecté sous forme de particules neutres ([6]). Lorsque E* croît, le nombre et l'énergie des chocs augmentent. Nous retrouverons dans le plasma un plus grand nombre d'atomes de cuivre neutre. D'autre part, l'énergie étant plus grande, les atomes de cuivre seront affectés de vitesses supérieures, et leur temps de vol dans le plasma va diminuer notablement jusqu'à devenir inférieur au temps de relaxation de la plus lente des réactions conduisant aux oxydes. Il y aura dès lors dépôt préférentiel de cuivre pur.

Nous voulions montrer, dans cette étude, que les réactions conduisant aux oxydes pouvaient parfaitement être initiées dans le plasma, puisque *l'obtention de couches de cuivre pur dans O_2 pur* en apporte une preuve indirecte. Certains états spectroscopiques de O_2 et de cuivre présentent des variations et des particularités de population propres à la méthode. L'étude physicochimique des réactions mises en jeu ici pourrait donc être entreprise, soit à partir de ces données spectroscopiques, plus généralement à partir de l'étude approfondie des *niveaux métastables* des atomes en interaction. *Ces niveaux auraient seuls, en effet, une durée de vie suffisante pour entrer dans le processus relativement lent d'une réaction chimique en phase gazeuse.*

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) G. Perny, B. Laville Saint-Martin, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 993.

(2) B. Laville Saint-Martin, G. Perny et Mlle Jaeger, *Bull. Soc. franç. Phys.*, juillet 1964 et *J. Phys.* (à paraître).

(3) G. Perny, *Colloque international sur les couches minces*, Budapest, 20 avril 1965.

(4) G. Perny, B. Laville Saint-Martin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3949.

(5) J. Kistemaker et C. Snoek, *Colloques internationaux du C. N. R. S.* (*Le bombardement ionique*), Bellevue, 4-8 décembre 1962.

(6) L. Holland, tous les travaux de cet auteur.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces solides, 24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les temps de retard au dégagement de l'hydrogène cathodique diffusant à travers le fer.* Note (*) de M. **Bernard Le Boucher**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des diaphragmes minces de fer en contact sur une face avec un électrolyte contenant de l'hydrogène sulfuré sont chargés en hydrogène cathodique. Les mesures effectuées montrent que les temps de retard représentent surtout le temps nécessaire à l'accumulation dans le diaphragme d'une quantité d'hydrogène suffisante pour vaincre une difficulté superficielle de dégagement sous vide.

Des mesures de temps de retard [(1), (2)] ont été effectuées avec des diaphragmes minces (40 à 120 μ) en fer pur recuit (3) dans des conditions d'électrolyse déjà étudiées (4).

Une des faces du diaphragme fonctionne comme cathode au contact d'une solution désaérée de NaCl, 10 mM contenant 24 à 28 mM de H_2S, maintenue à 25°C. On mesure le volume d'hydrogène dégagé avec le temps par la face exposée au vide. Pour les faibles intensités tout l'hydrogène déchargé diffuse tant que l'épaisseur du diaphragme n'est pas trop forte. On applique d'abord une intensité très faible de 0,06 mA/cm², dite de repos, puis, l'équilibre atteint, on passe à une intensité de travail beaucoup plus élevée. De la courbe obtenue on tire la valeur du temps de retard τ (*fig.* 3).

1° *τ dépend d'un facteur autre que la diffusion et lié au flux d'hydrogène dégagé sous vide.* — Les figures 1 et 2, donnent τ en fonction du flux d'hydrogène exprimé comme une intensité électrique i. τ dépend de l'épaisseur, du traitement thermique, mais surtout, décroît considérablement quand i croît. Cet effet n'est pas imputable à une altération du métal. En effet, après avoir déterminé τ à intensité croissante (points 1

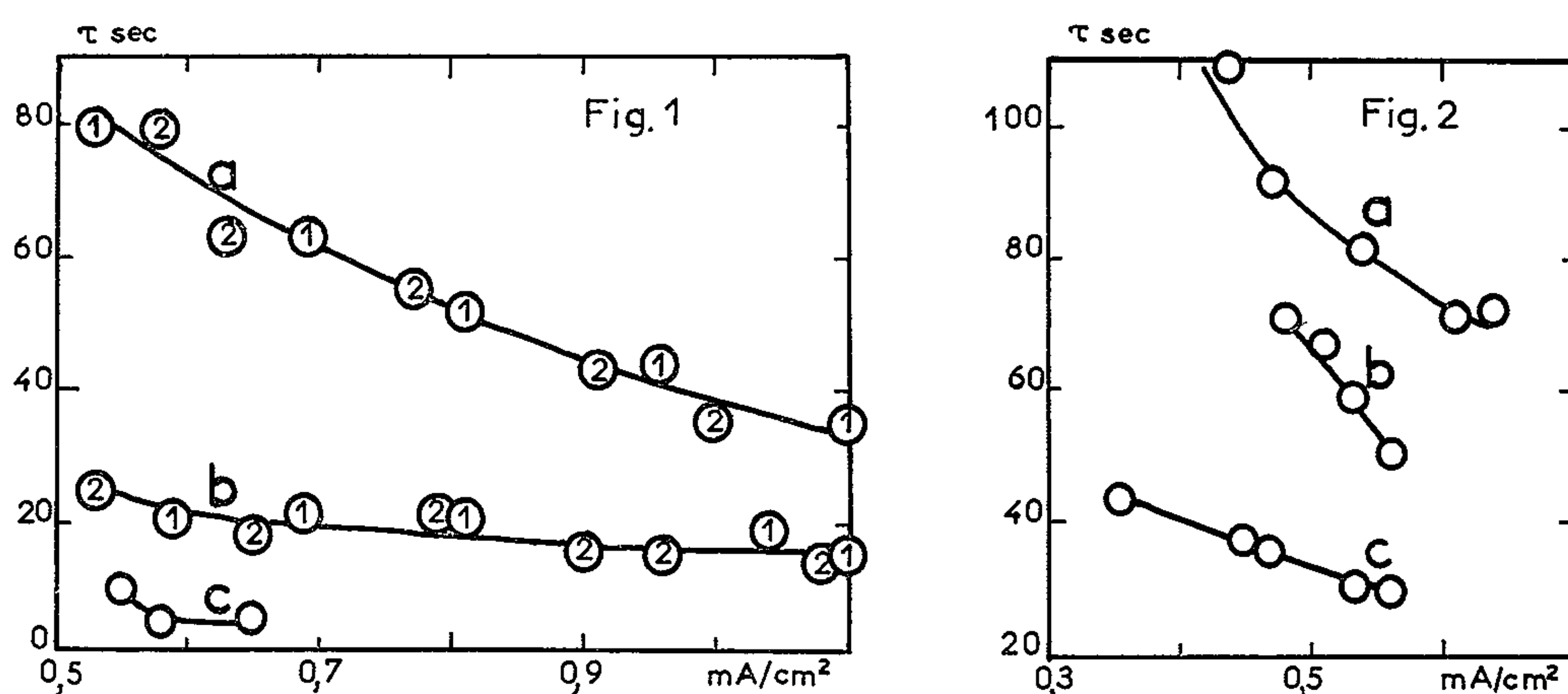


Fig. 1. — Variation du temps de retard avec l'intensité de diffusion; 1, première; 2, seconde, série de mesures.
a. Fer laminé et recuit à 870°C; diaphragme de 120 μ.
b. Identique au précédent, mais surface sous vide légèrement rayée.
c. Fer pur de zone fondue recuit à 870°C; diaphragme de 90 μ.

Fig. 2. — Variation du temps de retard avec l'intensité de diffusion; fer laminé et recuit à 950°C.
Épaisseur du diaphragme : *a*, 120 μ; *b*, 80 μ; *c*, 40 μ.

de la figure 1) on revient à de faibles intensités; on constate que les nouvelles valeurs de τ (points 2) se placent sur la même courbe.

On sait que le temps de retard à la diffusion est indépendant du flux d'hydrogène à travers le diaphragme [1]. De plus, en adoptant pour le coefficient de diffusion à 25°C la valeur obtenue par Veysseyre, Azou, Bastien [2] sur des épaisseurs de plusieurs millimètres, on trouve un temps

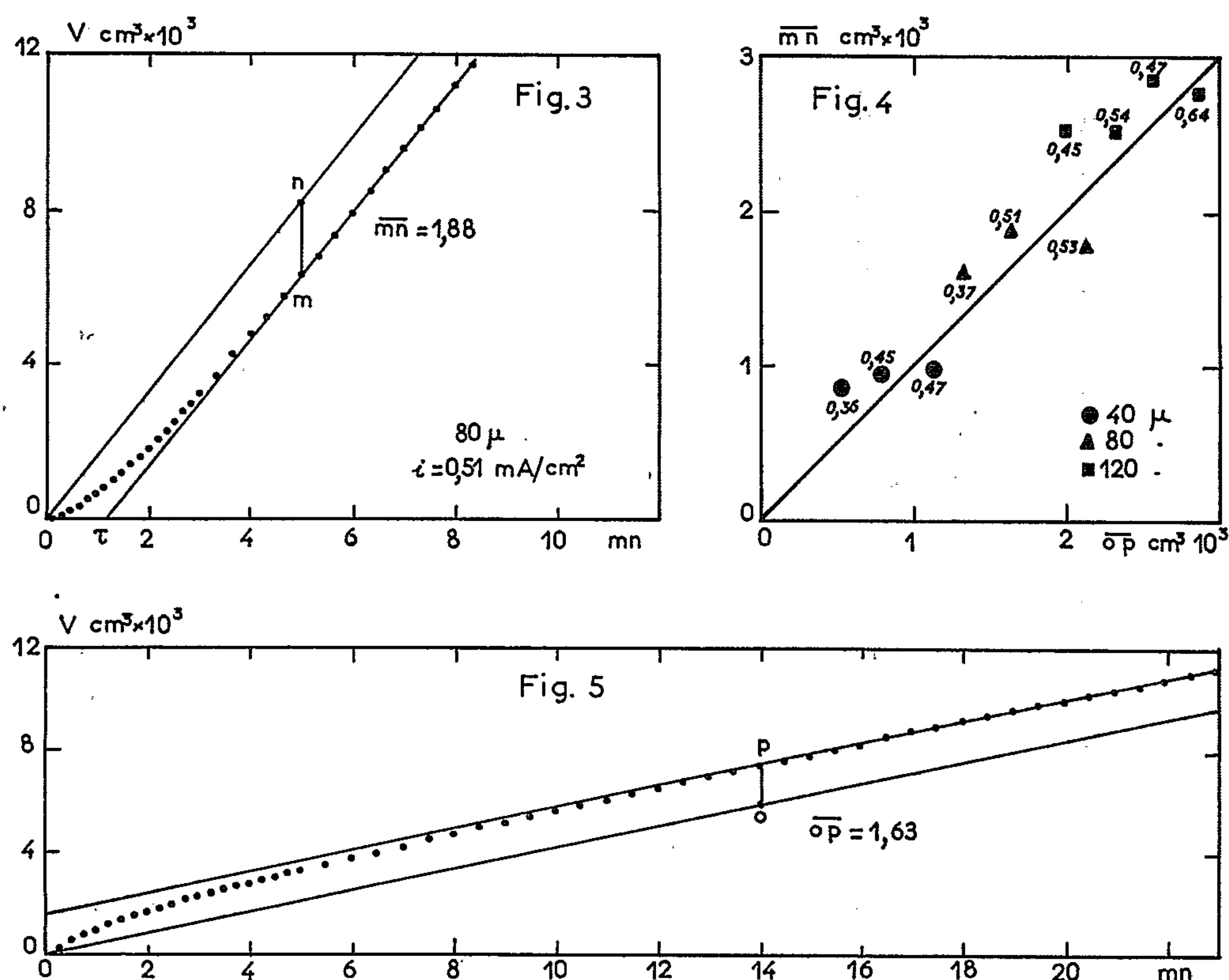


Fig. 3. — Courbe du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps servant à la détermination de τ et mettant en évidence un déficit d'hydrogène égal à $\overline{mn}$.

Fig. 4. — Comparaison des déficits en hydrogène $\overline{mn}$ (*fig.* 3) avec les excès $\overline{op}$ (*fig.* 5) pour plusieurs épaisseurs de diaphragmes et différentes intensités de diffusion (indiquées en mA/cm² à côté des points expérimentaux).

Fig. 5. — Courbe du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps obtenue, après le tracé de celle de la figure 3 quand on retourne brusquement à l'intensité de repos. Mise en évidence d'un excès d'hydrogène égal à $\overline{op}$.

de retard à la diffusion de 8,4 s pour 120 μ. Or le temps de retard mesuré est beaucoup plus grand; il dépend donc d'un facteur beaucoup plus important que la diffusion, lié à l'intensité. Des temps de retard trop grands avec des diaphragmes minces ont aussi été observés par Raczinski [3].

2° τ *est lié à une difficulté superficielle de dégagement sous vide de l'hydrogène.* — La figure 1 permet de comparer τ pour deux diaphragmes

de 120 μ : l'un, *a*, poli électrolytiquement; l'autre, *b*, légèrement rayé sur la face exposée au vide. Les rayures provoquent une diminution importante de τ. τ dépend donc surtout d'une difficulté superficielle de dégagement de l'hydrogène. Ceci est en accord avec les résultats de Dadian et Mme Talbot-Besnard ([6]) montrant que le dégagement au contact de l'huile de cèdre est facilité par des rayures. Mais avec le fer de zone fondue ([7]), contrairement à leurs résultats, on a observé un dégagement facile (*fig.* 1 *c*). Ceci peut provenir des conditions expérimentales différentes.

3° τ *est dû principalement à l'attente d'une accumulation suffisante d'hydrogène dans le diaphragme.* — τ correspond à un *déficit* d'hydrogène $\overline{mn}$ non apparu côté vide (*fig.* 3). Après avoir tracé des courbes telles que celles de la figure 3, on passe brusquement à l'intensité de repos et l'on note le volume dégagé avec le temps (*fig.* 5). Grâce à la présence d'ions HS^- adsorbés, la recombinaison de l'hydrogène du côté électrolyse est nulle ([4]). On voit qu'avant d'atteindre l'équilibre, il sort un *excès* d'hydrogène représenté par $\overline{op}$. Les volumes $\overline{mn}$ et $\overline{op}$ sont voisins (*fig.* 3 et 5). La figure 4 montre que ce résultat est général. Ainsi pour obtenir la sortie de l'hydrogène quand on passe de l'intensité de repos à l'intensité de travail, il faut accroître l'accumulation d'hydrogène de $\overline{mn}$. A l'intensité de repos, il suffit de l'accumulation initiale; la quantité $\overline{op} = \overline{mn}$, maintenant en excès, se dégage.

L'accumulation croît donc avec le flux d'hydrogène dégagé. La figure 4 conduit au même résultat et montre encore que l'accumulation croît avec l'épaisseur.

La difficulté de recombinaison superficielle étant apparue plus importante que la lenteur de la diffusion, on voit que l'accumulation d'hydrogène sert surtout à vaincre cette difficulté de recombinaison. L'accumulation croît avec l'intensité, avec l'épaisseur et dépend de l'état de surface. Le temps nécessaire à cette accumulation explique le temps de retard.

En conclusion, le temps de retard au dégagement sous vide de l'hydrogène cathodique avec des diaphragmes minces, représente surtout le temps nécessaire à l'accumulation dans le diaphragme d'une quantité d'hydrogène suffisante pour vaincre la difficulté superficielle de dégagement.

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) R. M. BARRER, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 1939, p. 628.
([2]) H. VEYSSEYRE, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mem. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 203.
([3]) Ce fer contient : C 0,003 %; S 0,008 %; P 0,003 %. M. Lacombe me l'a procuré.
([4]) B. LE BOUCHER, *Revue Inst. Français du Pétrole*, 18, 1963, n° 4, p. 1.
([5]) W. RACZINSKI, *Arch. Hutnickwa*, 3, 1958, p. 59.
([6]) M. DADIAN et S. TALBOT BESNARD, *J. d'Automne de la Soc. française de Métallurgie*, 1964; *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1940.
([7]) M. le Professeur Chaudron et Mme Talbot-Besnard m'ont procuré un échantillon de fer de zone fondue.

(*Laboratoire de Corrosion de l'Institut Français du Pétrole, Rueil, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise en évidence d'un complexe iode-iodure dans le diméthylformamide.* Note (*) de Mmes **Mylène Bréant** et **Christiane Sinicki**, présentée par M. Georges Champetier.

L'existence d'un complexe iode-iodure stable dans le diméthylformamide a été mise en évidence par examen des courbes intensité-potentiel relatives à la réduction de l'iode et à l'oxydation de l'iodure. La formule I_3^- a été vérifiée par potentiométrie et la constante de dissociation $K = 10^{-7,35}$ calculée à partir des potentiels normaux apparents des deux systèmes I_2/I_3^- et I_3^-/I^-.

En milieu aqueux, l'iode forme avec les iodures un complexe I_3^- très peu stable. Dans certains solvants organiques, la stabilité du complexe est plus élevée : pK 7,4 dans l'acétonitrile [1] et pK 8,3 dans l'anhydride acétique [2]. Dans ces solvants, on peut mettre en évidence par voltampérométrie l'existence des deux systèmes oxydoréducteurs I_2/I_3^- et I_3^-/I^-.

Nous avons constaté qu'il en est de même dans le diméthylformamide (DMF) : l'iode présente deux vagues de réduction, les iodures deux vagues d'oxydation, ce qui implique l'existence d'un complexe stable dont nous avons déterminé la formule et calculé la constante de dissociation.

Nous avons utilisé du DMF purifié par distillation sous vide après séjour sur potasse et contenant environ 0,1 % d'eau.

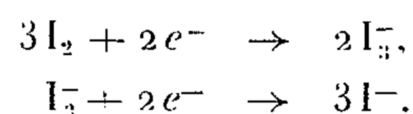
Nous avons travaillé en milieu $HClO_4$, 0,1 N dans le DMF à partir d'acide perchlorique pur à 64,5 % en poids, ce qui porte la teneur en eau du milieu réactionnel à 0,5 % environ. La concentration des espèces étudiées ne dépassant pas 5.10^{-3} M, la force ionique se trouve fixée à une valeur voisine de 0,1.

Nous avons utilisé une électrode indicatrice de platine tournante [3] et comme référence le système Hg/Hg II proposé par Gorman [4] et vérifié en milieu $HClO_4$, 0,1 N par Mmes Demange et Badoz [5].

La courbe intensité-potentiel relative à la *réduction de l'iode* (*fig.* 1, courbe 1) comporte deux vagues successives caractérisées par des potentiels de demi-vague $E\,1/2 = +0,155 \pm 0,005$ V et $E\,1/2 = -0,510 \pm 0,010$ V. La hauteur de la première est proportionnelle à la concentration en iode, la deuxième vague est en partie masquée par la vague de réduction des ions H^+.

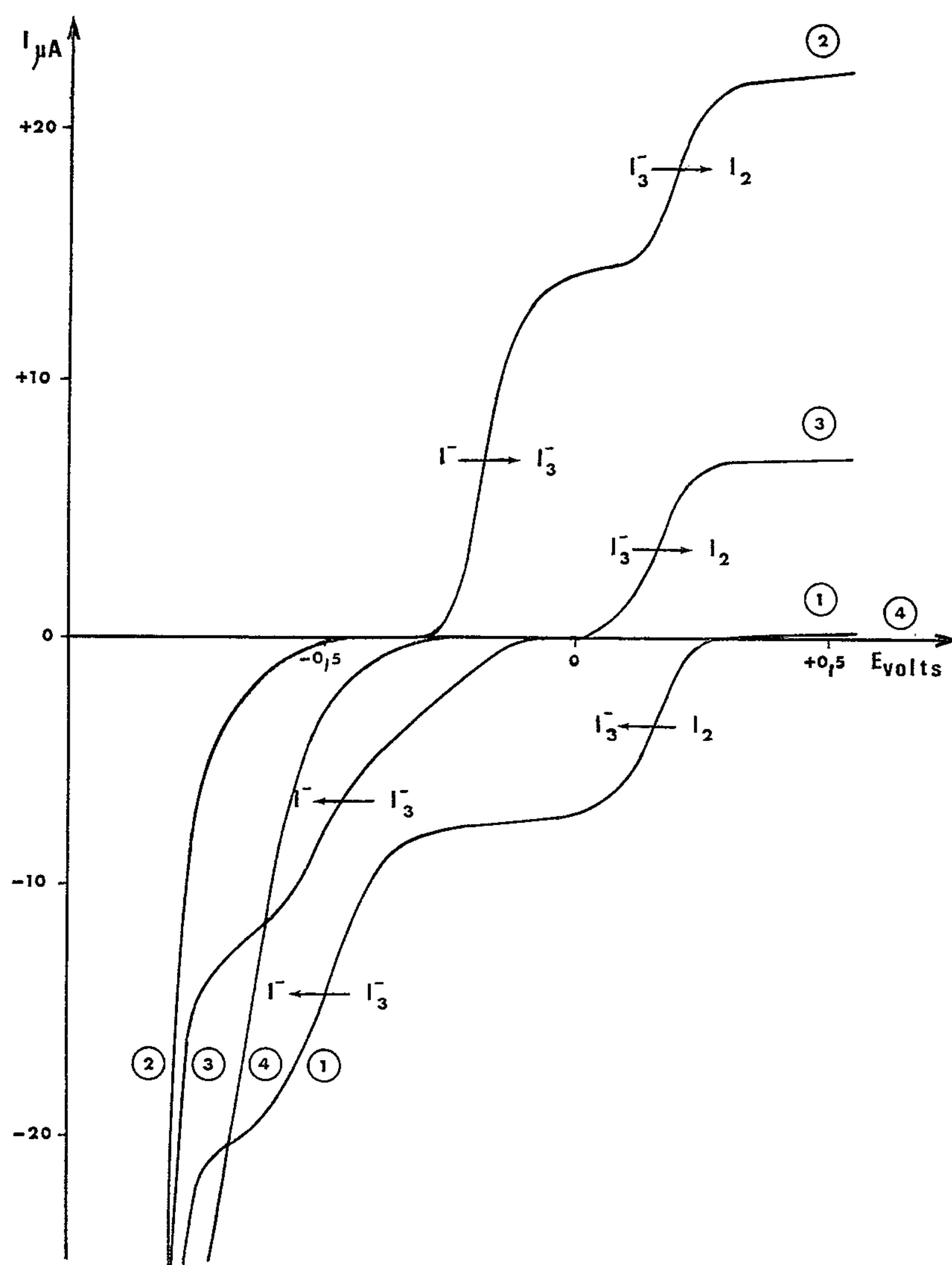
La courbe intensité-potentiel relative à l'*oxydation de l'iodure* (*fig.* 1 courbe 2) comporte également deux vagues successives : $E\,1/2 = -0,185 \pm 0,005$ V et $E\,1/2 = +0,200 \pm 0,005$ V. La hauteur de la deuxième vague est double de celle de la première et proportionnelle à la concentration en iodure.

On peut donc supposer que l'iode est réduit selon les deux réactions successives :



$$3\,I_2 + 2e^- \rightarrow 2\,I_3^-,$$
$$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3\,I^-.$$

L'oxydation de l'iodure correspond aux réactions inverses.



Courbe 1 : Iode 2,5.10⁻³ M;
Courbe 2 : Iodure de potassium 5.10⁻³ M;
Courbe 3 : Triiodure de potassium 1,66.10⁻³ M;
Courbe 4 : Courant résiduel dans le milieu utilisé ($HClO_4$, 0,1 N; eau, 0,5 % environ).

La comparaison des potentiels de demi-vague anodique et cathodique montre, d'une part, que les systèmes I_3^-/I_2 et I^-/I_3^- sont presque rapides, d'autre part que l'iode doit se combiner aux iodures pour donner le complexe I_3^-, ce que nous avons vérifié en suivant par potentiométrie à intensité nulle le dosage de l'iode par l'iodure de potassium.

Nous avons déterminé par réduction à potentiel contrôlé le nombre d'électrons échangés pour la réduction partielle et pour la réduction totale de l'iode. L'intégration du courant d'électrolyse à — 0,1 V montre qu'il y a échange de 0,63 électron par molécule d'iode, ce qui est en bon accord avec la valeur théorique de 0,66 électron par molécule. La courbe intensité-potentiel de la solution obtenue est identique à celle d'une solution de triiodure (*fig.* 1, courbe 3). A — 0,65 V, la réduction totale correspond à l'échange de 1,82 électron par molécule d'iode. Aux erreurs d'expérience près, ce résultat coïncide avec la valeur théorique de 2 électrons. La solution obtenue présente les propriétés électrochimiques d'une solution d'iodure.

La constante de dissociation du complexe I_3^- peut être obtenue à partir des potentiels E_1 et E_2 des systèmes I_2/I_3^- et I_3^-/I^-. Ces potentiels varient linéairement en fonction du logarithme de la concentration c des mélanges équimoléculaires iode-triiodure et triiodure-iodure dans le domaine de concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-2} M. Par extrapolation à $c = 1$, on obtient les valeurs des potentiels normaux apparents

$$E'_{01} = +0,270\,\text{V} \qquad \text{et} \qquad E'_{02} = -0,370\,\text{V}.$$

J. Desbarres ([1]) et V. Plichon ([2]) ont montré que

$$\text{pK} = \frac{E'_{02} - E'_{01}}{\frac{3}{2}\frac{RT}{F}} = \frac{E'_{02} - E'_{01}}{0,087}, \quad \text{avec} \quad K = \frac{|I_2|.|I^-|}{|I_3^-|},$$

ce qui donne, avec les valeurs ci-dessus, $K = 10^{-7,35}$ à 20°C.

Cette constante de dissociation est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'acétonitrile et dans l'anhydride acétique.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) J. Desbarres, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 502.
(2) V. Plichon, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 287.
(3) J. P. Billon, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1960, p. 486-501.
(4) J. K. Gorman, *Univ. Mic.*, 58-7254; *Dissert. Abstr.*, 19, 1959, p. 1930.
(5) G. Demange-Guérin et J. Badoz-Lambling, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 3277.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'influence d'un effort longitudinal sur l'hystérèse magnétomécanique du nickel.* Note (*) de MM. **André Van Neste** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une première Note ([1]), nous avons montré que le frottement intérieur et le module de cisaillement des métaux ferromagnétiques doux dépendent de l'amplitude de la déformation d'une façon caractéristique; alors que le frottement intérieur passe par un maximum en fonction de la déformation, le module passe par un minimum. Ce comportement s'explique, du moins qualitativement, par le mouvement des parois de Bloch et par la déformation additionnelle d'origine magnétostrictive qui en résulte.

Cette variation du module et du frottement intérieur avec l'amplitude de l'effort suggère qu'une tension longitudinale appliquée à un fil subissant des oscillations en torsion devrait également influencer ces deux propriétés. En effet, l'effort en cisaillement tend à orienter les domaines selon une hélice dont le pas fait 45° avec l'axe longitudinal de l'échantillon. Une tension selon ce même axe, dans le cas du nickel où la magnétostriction est négative, tend à les orienter perpendiculairement à cet axe. Cette fixation des domaines devrait entraîner une diminution du frottement intérieur et une augmentation du module.

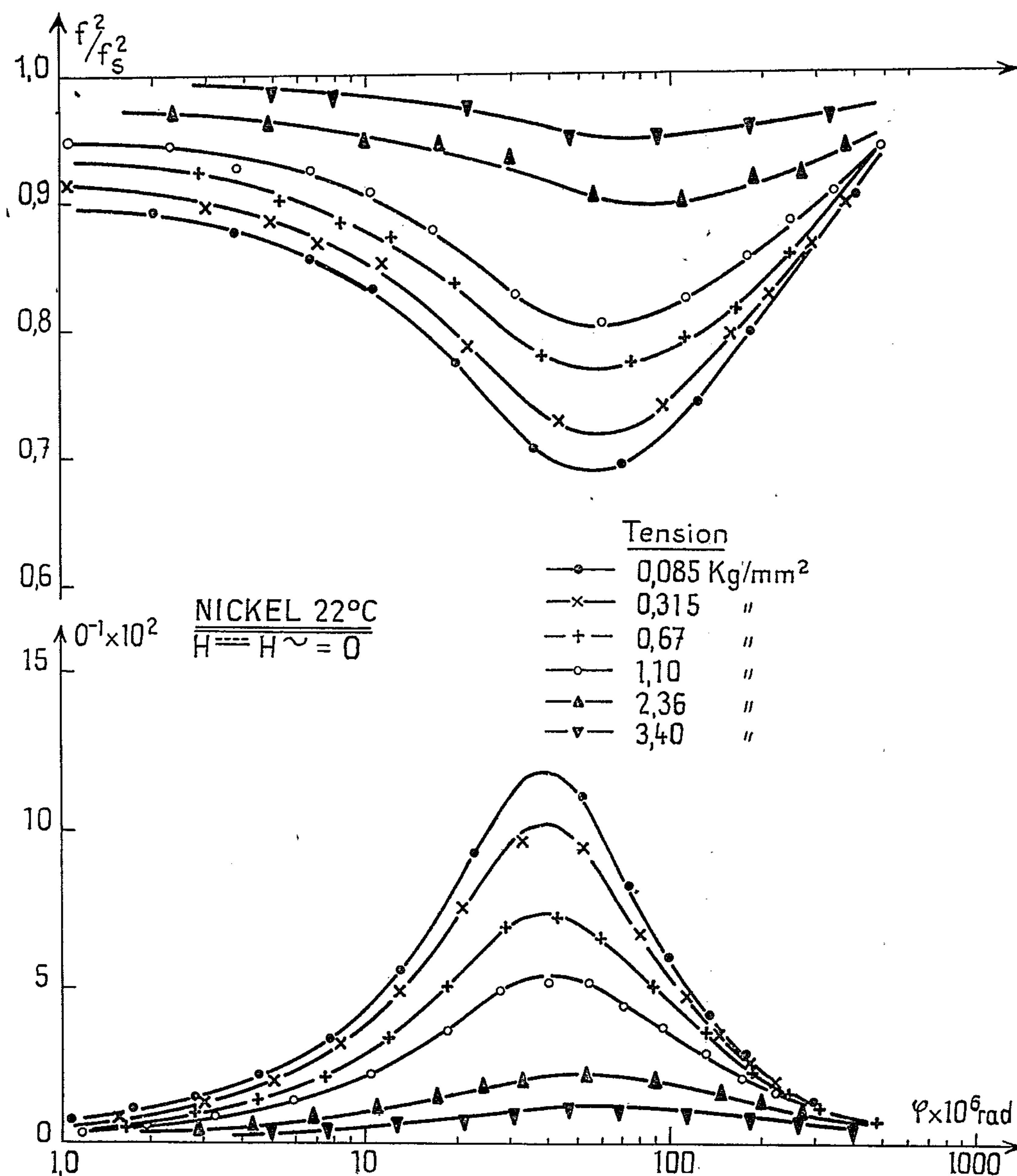
L'influence d'une tension sur l'hystérèse magnétomécanique revêt un intérêt tout particulier puisque les mesures de frottement intérieur et de module à basse fréquence sont effectuées à l'aide d'un pendule de torsion où l'on doit utiliser une tension minimale pour stabiliser l'appareil.

A notre connaissance, Cochardt ([2]) est le seul à avoir étudié l'influence d'une tension longitudinale sur le frottement intérieur de métaux ferromagnétiques subissant des oscillations en torsion. Toutefois, il ne mentionne pas la variation de module correspondante. Notre étude a donc eu pour but d'établir l'influence d'une tension sur les variations simultanées du frottement intérieur et du module de cisaillement.

Nous avons concentré ces recherches sur du nickel commercial (INCO « A »). Des échantillons de 0,75 mm de diamètre et de 20 cm de longueur avaient été préalablement recuits à 1000°C pendant 1 h et refroidis dans le four. Les mesures ont été prises à l'ambiante à l'aide d'un pendule de torsion inversé, oscillant à 2,5 c/s environ. Des essais différents ont été faits sur le même échantillon pour des tensions (σ) fixes superposées s'échelonnant de 0,085 kg/mm^2, tension de base nécessaire à la bonne stabilité du pendule, jusqu'à 3,4 kg/mm^2.

La figure montre les variations du frottement intérieur et du module de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation maximale φ mesurée à la surface de l'échantillon pour différentes valeurs de la tension σ.

Nous avons exprimé le module par la valeur normalisée f^2/f_s^2, où f est la fréquence d'oscillation libre en torsion, mesurée dans les conditions de l'expérience et f_s la fréquence d'oscillation lorsque l'échantillon est saturé magnétiquement. Cette dernière valeur correspond donc au module élastique vrai.



Variation du module de cisaillement f^2/f_s^2 et du frottement intérieur Q^{-1} en fonction de l'amplitude φ pour différentes valeurs de la tension σ.

Nous remarquons sur cette figure l'influence relativement simple de la tension; le frottement intérieur diminue et le module augmente de façon monotone pour des tensions croissantes. Ce comportement se justifie car un effort longitudinal croissant immobilise peu à peu les domaines et la

sollicitation alternée n'est plus en mesure de les réorienter à 45°. En conséquence, le frottement intérieur doit diminuer et le module doit augmenter. Ce comportement peut également se déduire de l'étude de Kersten (3) traitant de l'influence d'une tension élastique sur les boucles d'hystérésis magnétique. Nous avons par ailleurs mesuré les boucles d'hystérésis mécanique (courbes effort-déformation en torsion) dans les mêmes conditions; leur comportement en fonction de la tension est en tout point analogue au comportement des boucles d'hystérésis magnétique en fonction de cette même variable.

De cette étude, on peut conclure que l'influence d'un effort longitudinal sur les mesures de module et de frottement intérieur d'un métal ferromagnétique doux n'est pas négligeable. C'est d'ailleurs cette influence qui permet d'expliquer pourquoi le frottement intérieur du nickel passe par un maximum lorsqu'on superpose un champ magnétique continu croissant. En effet, la tension de base entraîne une orientation préférentielle des domaines perpendiculairement à l'axe longitudinal de l'échantillon. Le champ magnétique continu cherche à les orienter parallèlement à cet axe. En conséquence, il existe un champ continu donné tel que les domaines seront répartis au hasard. A cette valeur du champ, le frottement intérieur est maximal.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) A. Van Neste et A. Dubé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4024.

(2) A. W. Cochardt, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 670.

(3) M. Kersten, *Z. Physik*, 71, 1931, p. 553.

(*Université Laval, Cité Universitaire, Québec*, 10, *Qué., Canada.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la diffusion intergranulaire dans la cinétique de dézincification des laitons* 70/30 *sans addition dans l'intervalle de* 450-900°C. Note (*) de MM. **Gilbert Frade** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant une méthode gravimétrique, nous avons étudié l'influence des joints de grains sur le phénomène de dézincification des laitons 70/30, dans l'intervalle de températures de 450 à 860°C. Nous constatons une nette diffusion intergranulaire du zinc aux basses températures (T < 650°C), ce qui modifie la cinétique d'évaporation à ces températures.

Plusieurs auteurs ont étudié [(1), (2)] la dézincification des laitons α à des températures variant entre 600 et 900°C. A ces températures, ils ont constaté que la perte de poids en zinc était indépendante de la taille des grains. Afin de déterminer l'influence éventuelle des joints de grains sur le départ du zinc, nous avons repris l'étude de la dézincification dans un domaine plus étendu de températures. Pour cela, nous avons préparé, par des traitements thermiques appropriés, deux séries d'échantillons de laiton (70,35 % Cu; 29,65 % Zn) sans additions :

1° échantillons *p* ayant un diamètre moyen de grains de 0,15 mm;

2° échantillons *g* ayant un diamètre moyen de grains de 1,3 mm.

Nous les avons soumis aux mêmes conditions d'expérience en effectuant, après polissage électrolytique, des évaporations simultanées d'échantillons *p* et *g* sous vide dynamique de 5.10^{-6} mm de mercure, pendant des durées variables et aussi longues que possible, aux températures suivantes : 454, 560, 725 et 860°C.

Nous constatons tout d'abord pour les températures de 725 et 860°C, et pour des courtes durées (de l'ordre de 2 h), que l'élimination du zinc est effectivement indépendante de la taille des grains. Nous observons, sur une coupe transversale d'un échantillon, quelle que soit sa taille de grain, un appauvrissement en zinc sur une épaisseur uniforme de l'échantillon, sans liaison apparente avec la structure micrographique (*fig.* 1). La perte de poids en zinc par unité de surface, M, est proportionnelle à la racine carrée du temps (2) (*fig.* 2). Au bout de 2 à 3 h d'évaporation on note une accélération systématique de la perte en zinc pour les échantillons à gros grains (*fig.* 2). Une micrographie de la coupe transversale de l'échantillon, attaquée au réactif ammoniacal (3) montre l'appauvrissement en zinc et une décohésion intergranulaire dans quelques joints (*fig.* 3). Ce phénomène est analogue à celui observé par Balluffi et Seigle sur des échantillons plus minces (0,023 cm) de laitons 70/30.

Aux températures de 454 et 560°C, nous notons par contre une influence très nette de la taille des grains qui se traduit par une différence entre les pertes de poids des échantillons *p* et *g*. Cette différence est d'autant plus marquée que le temps d'évaporation est plus long et que la tempé-

rature d'évaporation est plus basse (*fig.* 4). Une micrographie de la coupe transversale d'un échantillon (*fig.* 5) montre alors un appauvrissement

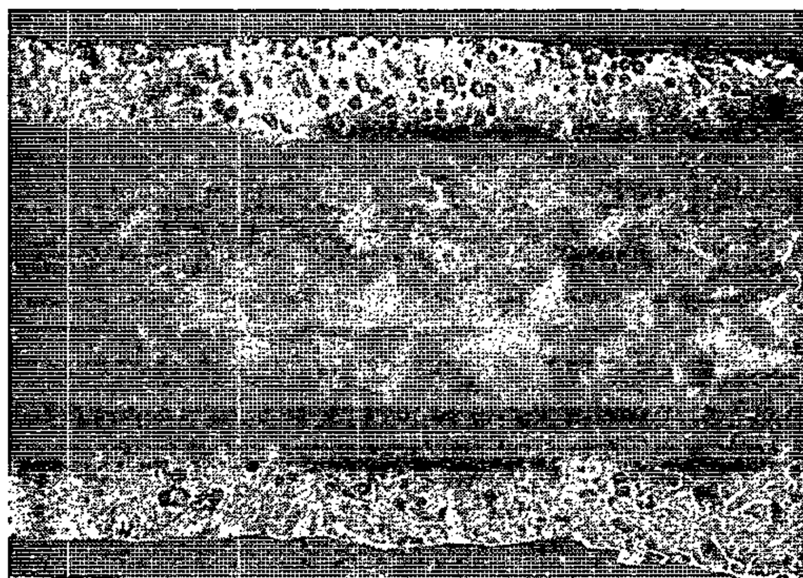


Fig. 1.

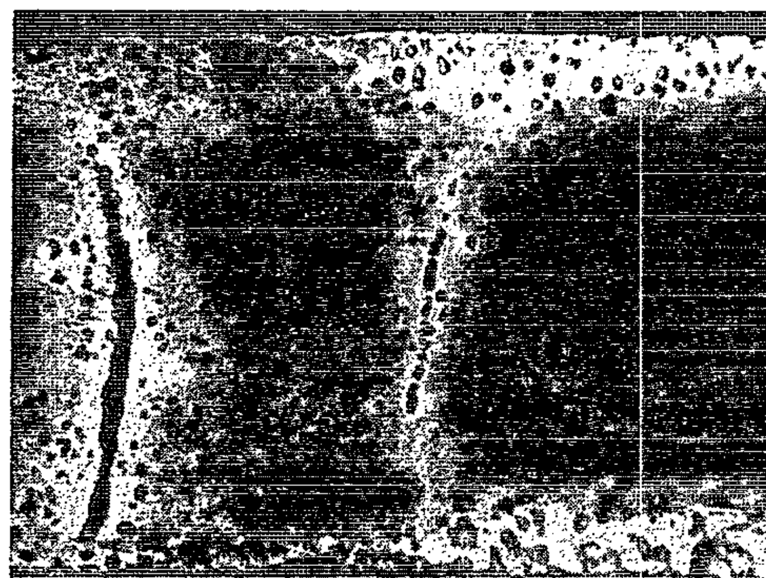


Fig. 3.

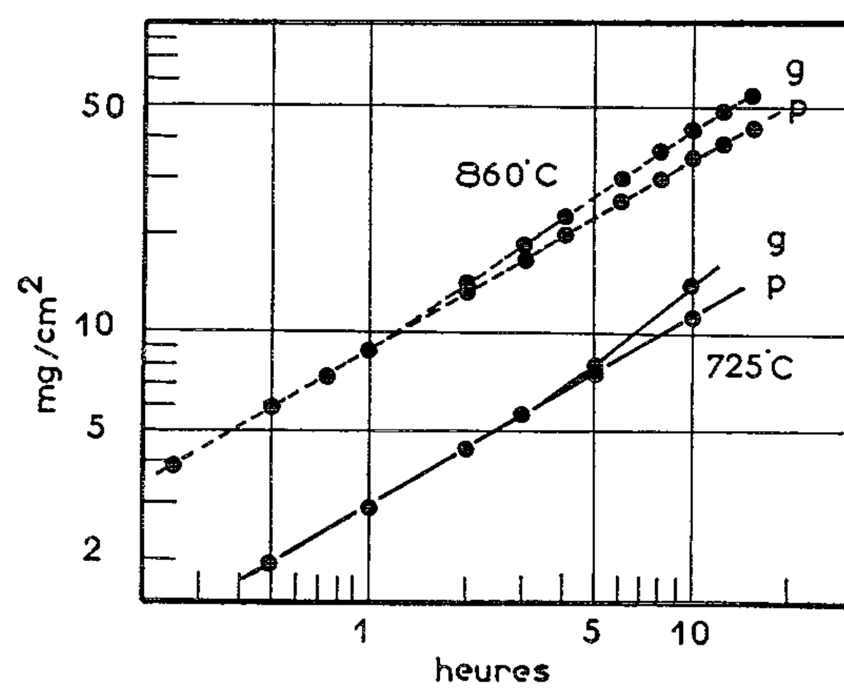


Fig. 2.

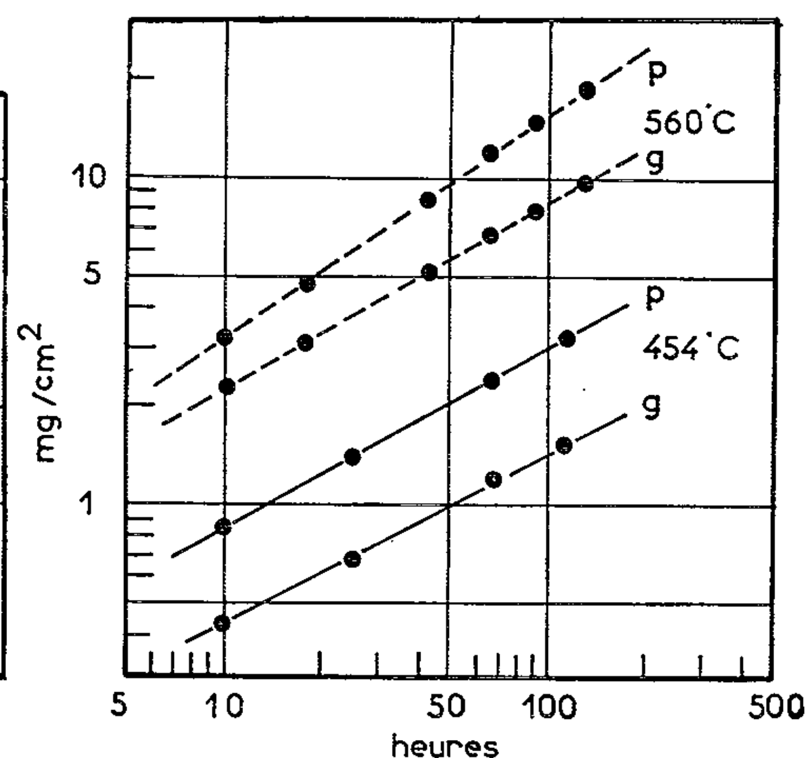


Fig. 4.

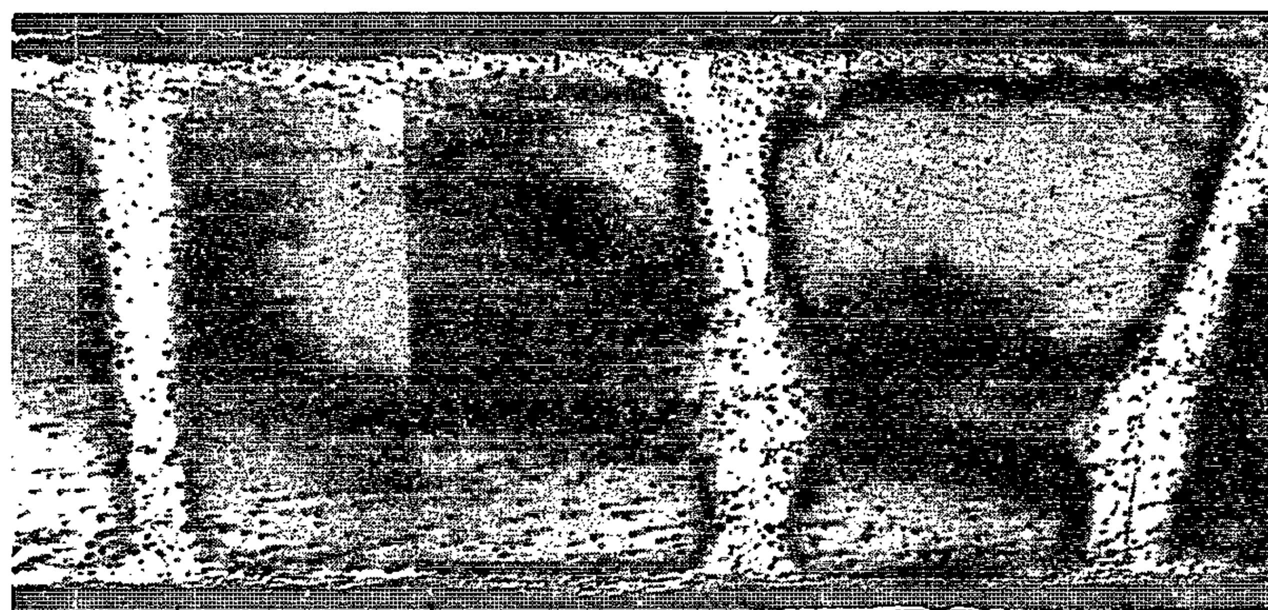


Fig. 5.

Fig. 1. — Dézincification d'un échantillon à gros grains, 860°C.
Fig. 2. — Perte de poids en fonction du temps à 860 et 725°C.
Fig. 3. — Fissures intergranulaires d'un échantillon *g* dézincifié à 860°C. (G × 35.)
Fig. 4. — Perte de poids en fonction du temps à 560 et 454°C.
Fig. 5. — Échantillon *g* dézincifié 150 h à 500°C.

(Les zones claires des micrographies 1, 3 et 5 correspondent aux zones dézincifiées.)

en zinc le long des joints de grains. De plus, la cinétique d'évaporation ne semble plus obéir à la loi en $\sqrt{t}$.

Ces observations confirment le fait que l'évaporation du zinc est régie non seulement par la diffusion en volume du zinc (3), mais aussi par la diffusion intergranulaire. En effet, nous avons évalué, en adoptant un modèle de grains colonnaires, c'est-à-dire tel que les joints soient tous perpendiculaires à la surface de l'échantillon, la perte de poids en zinc, M, qui s'élimine à la fois dans le volume et dans les joints.

En partant de la théorie de Whipple (4) sur la diffusion intergranulaire, nous avons obtenu l'expression suivante :

$$M = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(C_S - C_0)\left[\sqrt{D_v t} + \frac{K}{d}\left(\frac{D_j \delta}{D_v}\right)^2\right],$$

où

D_v, le coefficient de diffusion en volume du zinc dans le laiton;
D_j, le coefficient de diffusion intergranulaire du zinc;
δ, la largeur du joint de grain supposée égale à 5 Å;
C_S concentration superficielle de l'échantillon;
C_0, concentration initiale en zinc de l'échantillon;
d, diamètre moyen des grains;
$K = \int_{\infty}^{\beta} d\beta/\beta^2[I(\beta) + (J(\beta)/\beta)]$;
$\beta = (D_j \delta/2 D_v)(1/\sqrt{D_v t})$;
t, temps;
$I(\beta)$ et $J(\beta)$ sont deux intégrales calculées numériquement.

Connaissant M pour différentes tailles de grains, cette formule permet de déduire D_j et D_v.

Nous avons pu ainsi calculer les coefficients à 560°C et nous avons trouvé

$$D_v = (2{,}5 \pm 1).10^{-11}\,cm^2.s^{-1};$$
$$D_j = (5 \pm 3).10^{-6}\,cm^2.s^{-1}.$$

Ces résultats sont en accord avec ceux de Achter, Birks, et Brooks qui ont obtenu ces coefficients à partir de mesures faites à la microsonde électronique (5). Les micrographies et ces résultats montrent donc qu'aux basses températures nous nous trouvons en présence d'un phénomène de diffusion intergranulaire. A plus haute température, cette diffusion devient de plus en plus faible vis-à-vis de la diffusion en volume. Si l'on observe cependant une accélération de la diffusion dans les gros grains à haute température au bout d'une certaine durée d'évaporation, ceci est dû au fait que les fissures intergranulaires permettent au zinc de s'échapper plus facilement en augmentant la surface apparante d'évaporation. Le mécanisme de formation de ces fissures serait le suivant : le départ du zinc crée une sursaturation de lacunes et une diminution du paramètre cristallin qui provoquent une contraction de chaque grain et donc des tensions

locales. Certaines de ces lacunes ont tendance à s'éliminer aux joints qui sont des zones de facile diffusion lacunaire. Cette élimination s'accompagne du recollement des deux grains adjacents en provoquant une tension supplémentaire sur le joint. La tension totale contrarie donc la réunion des deux grains et favorise la germination et la croissance de nombreux pores intergranulaires qui finissent par se rassembler en fissures (*fig.* 3).

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) R. W. Balluffi et L. L. Seigle, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 170.
(2) A. Accary, *Thèse*, Paris, Rapport C. E. A. nº 759.
(3) R. Flanagan et R. Smoluchowsky, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 785.
(4) R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1225.
(5) M. R. Achter, L. S. Birks et E. J. Brooks, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1825.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Conductivité en courant continu des sulfates acides d'éméraldine.* Note (*) de MM. **Yu Liang-Tsé, Jacques Petit, Marcel Jozefowicz, Georges Belorgey** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

La conductivité en courant continu du sulfate acide faible d'éméraldine a été étudiée en fonction de la température, de la teneur en humidité ainsi que des conditions d'obtention de l'éprouvette. Les résultats obtenus sont reproductibles quand on passe d'un échantillon à un autre, la synthèse des différents échantillons étant effectuée dans les mêmes conditions.

Selon les conditions dans lesquelles se trouvent placées les éprouvettes ainsi que les paramètres qui définissent leur préparation, la conductivité et l'énergie d'activation du sulfate acide faible d'éméraldine se situent respectivement entre 10^{-2} et $1\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ et 0,05 et 0,15 eV.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit la préparation ainsi que les propriétés acides et la formation de complexes anioniques des composés de la série des polyanilines. Nous exposons ici les premiers résultats de l'étude de la conductivité d'un corps de cette série : le sulfate acide faible d'éméraldine.

De même que la conductivité en courant continu des polymères [2], en général, la conductivité des sulfates acides faibles d'éméraldine est fonction de nombreux facteurs physicochimiques tels que l'absorption d'eau, la température, les conditions d'obtention de l'éprouvette; des phénomènes transitoires sont également observables dans certains cas. La description de l'influence de ces paramètres constituera l'objet de la présente Note.

Méthode expérimentale et éprouvette de mesure. — Pour la mesure de conductivités élevées, une méthode intensiostatique a été utilisée. Son principe consiste à injecter à travers l'éprouvette un courant d'intensité constante connue et à mesurer la tension résultante aux bornes.

L'existence dans certaines conditions de phénomènes transitoires nous a conduit à éliminer les méthodes de pont.

Les éprouvettes de mesure sont constituées de pastilles de diamètre de 13 mm, d'épaisseur variant entre 0,3 et 2 mm, obtenues par compression préalable de sulfate d'éméraldine en poudre contenant éventuellement un pourcentage donné d'eau d'hydratation.

Pour des raisons indiquées par ailleurs [3], notre choix s'est porté sur le mercure pour la réalisation des contacts électrode-éméraldine. Nous avons pu vérifier que la résistance des contacts mercure-éméraldine est toujours restée négligeable par rapport à la résistance interne de l'éprouvette.

La température au moment des mesures a été fixée en immergeant dans un bain de mercure la cellule qui contient l'éprouvette de mesure. Une telle technique présente l'avantage, discuté par ailleurs, de maintenir constant le taux d'humidité de la pastille au cours d'une série de mesures, et de s'affranchir de l'influence d'éventuelles conductivités superficielles.

La reproductibilité des résultats permet de conclure à une dispersion des résultats inférieure à $\pm$ 5 %, lors des essais sur différentes éprouvettes constituées à partir des produits d'une préparation, tous les paramètres agissant sur la conductivité étant par ailleurs définis.

Nous exposerons principalement les données relevées pour des éprouvettes constituées d'un échantillon issu d'une même préparation, correspondant à une capacité d'acidité faible de 3,0 méquiv par gramme d'éméraldine base.

Dans toutes les conditions de mesure la loi d'Ohm est suivie dans le domaine des champs électriques inférieurs à 1 V/cm. Il n'a pas été possible d'étudier l'influence des champs élevés. Ceux-ci, du fait de la haute conductivité du produit donnent, en effet, naissance à des effets Joule importants qui provoquent des modifications irréversibles de l'éprouvette de mesure.

Par ailleurs, le passage de $1,6.10^{4}$ Cb à travers une éprouvette de 0,05 g ne provoque pas de modifications dans le comportement de l'éprouvette ni de polarisation détectable. Cet essai, associé à la très haute valeur de la conductivité permet d'attribuer à celle-ci, sans ambiguïté, une nature électronique.

Influence des conditions de pastillage et évolution de la conductivité d'une éprouvette au cours du temps. — Pour des pastilles constituées à partir de poudre en équilibre d'hydratation, dans les conditions ambiantes du laboratoire et maintenues par la suite à poids constant, la conductivité mesurée immédiatement après constitution de la pastille est indépendante de la pression de pastillage, si celle-ci est supérieure à 5 000 kg/cm^2 pour une durée de pastillage égale à 5 mn dans tous les cas. Sur de telles pastilles la conductivité initiale est de 0,114 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1} \pm 5$ %. Si les mesures sont reproduites ultérieurement, on constate que la conductivité augmente, bien que le poids des pastilles soit maintenu constant, pour atteindre au bout d'une quinzaine de jours une valeur asymptotique voisine du double de la valeur initiale, soit 0,22 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1} \pm 5$ %. Ce sont ces valeurs finales que nous retiendrons comme caractéristiques de l'échantillon.

Influence de la température. — L'influence de la température sur la conductivité finale d'une pastille de sulfate d'éméraldine entre — 30 et + 30°C à taux d'hydratation constant est représentable par la relation habituelle

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\text{EA}}{\text{RT}}\right), \qquad (1)$$

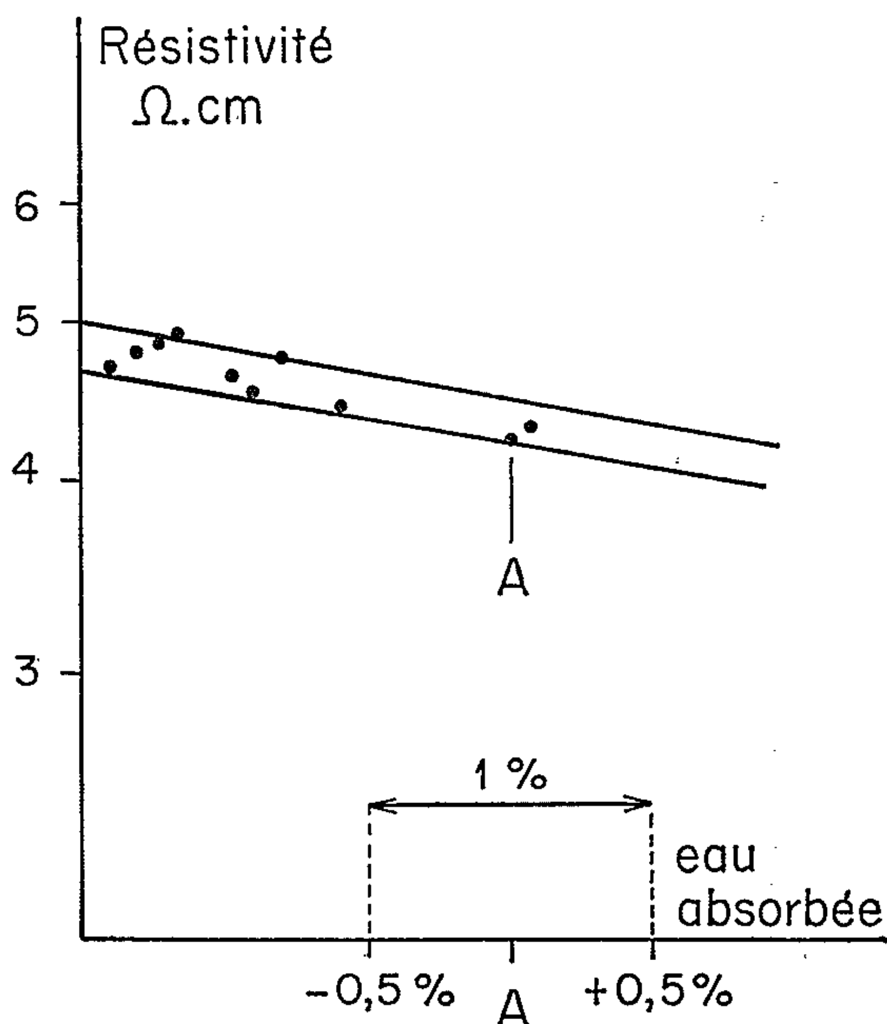
où σ_0 et l'énergie d'activation E_A ne dépendent que du taux d'hydratation de la poudre initiale (tableau I).

Nous n'avons constaté aucune hystérésis au cours de cycles successifs de température quel que soit le taux d'hydratation des pastilles entre 0 et 30 %.

Influence de l'hydratation. — Les sulfates acides faibles d'éméraldine sont très hydrophiles et peuvent absorber jusqu'à 30 % de leur poids d'eau.

Ils possèdent à l'état hydraté des conductivités plus élevées qu'à l'état déshydraté. L'influence de l'hydratation se présente de façon différente, selon que la fixation du taux d'hydratation est effectuée sur la poudre ou sur la pastille une fois constituée.

Lorsque le taux d'hydratation de la poudre est fixé préalablement au moment du pastillage, les résultats obtenus sont reproductibles; alors que l'hydratation des pastilles après constitution de celles-ci, conduit à des résultats expérimentaux plus dispersés.



Influence du taux d'hydratation sur la conductivité du sulfate acide faible d'éméraldine. (Au point A, le taux est sensiblement égal à 9 %. Les deux droites parallèles encadrent les points expérimentaux à 10 % près.)

Les valeurs de la conductibilité à 20°C (σ_{20}), de σ_0 et de E_A pour des pastilles constituées d'échantillons de taux d'hydratation préalablement fixés, sont représentées par le tableau I.

TABLEAU I.

Taux d'humidité.	σ_0 (Ω^{-1}. cm^{-1}).	Conductivité à 20°C, σ_{20} (Ω^{-1}. cm^{-1}).	Énergie d'activation, E_A (eV).
Déshydraté	0,53	$8,8.10^{-4}$	0,16
Ambiant (9 %)	5,3	0,22	0,08
Ultrahydraté (32 %)	4,8	0,79	0,05

Cependant, une fois les pastilles constituées, pour des variations faibles de l'ordre de ± 1 % du taux d'hydratation autour de la valeur initiale, la valeur mesurée de la conductivité des pastilles est reproductible. Sa variation est reproduite sur la figure, pour une pastille initialement

constituée de poudre en équilibre d'hydratation à l'ambiance, soit à un taux d'hydratation de 9 %.

Conclusion. — Les résultats décrits montrent que la conductivité du sulfate acide faible d'éméraldine est d'origine électronique, et se situe à un niveau très élevé pour un composé organique; ils placent donc ce corps parmi les composés organiques les plus conducteurs [(4), (5), (6)]. Il apparaît entre autres que l'eau absorbée possède une influence déterminante sur cette conductivité électronique. Cette dernière peut être obtenue avec une précision de ± 5 % pourvu que les facteurs qui la définissent soient contrôlés.

En addition à ces résultats, nous pouvons noter que pour un échantillon provenant de la même préparation, mais comportant un taux défini d'acidité forte en excès, la conductivité augmente considérablement. En second lieu, pour des préparations différentes, on constate que la capacité en acidité faible échangeable par gramme d'éméraldine base peut varier dans une certaine mesure avec les conditions de préparation et qu'il en est de même de la conductivité.

Le rapprochement des constatations effectuées nous amène à considérer en particulier que pour les échantillons étudiés, la présence d'espèces en solution solide, telles que H_2O ou H_2SO_4 a une influence considérable sur la structure électronique du produit.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) P. Constantini, G. Belorgey, M. Jozefowicz et R. Buvet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6421.

(2) Yu Liang-Tsé, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 677.

(3) Yu Liang-Tsé, *Ibid.*, 24, 1963, p. 330.

(4) R. G. Kepler, de Biersted et Merrifield, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 503-504.

(5) T. Uchida et H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 1015.

(6) Y. Matsunaga, *Helv. Phys. Acta*, 36, 1963, p. 800-802.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La fixation « anormale » de l'oxygène chez trois photooxydes anthracéniques, diméthoxylés en 1-4, dissociables à froid. La luminescence dans la dissociation des photooxydes.* Note (*) de

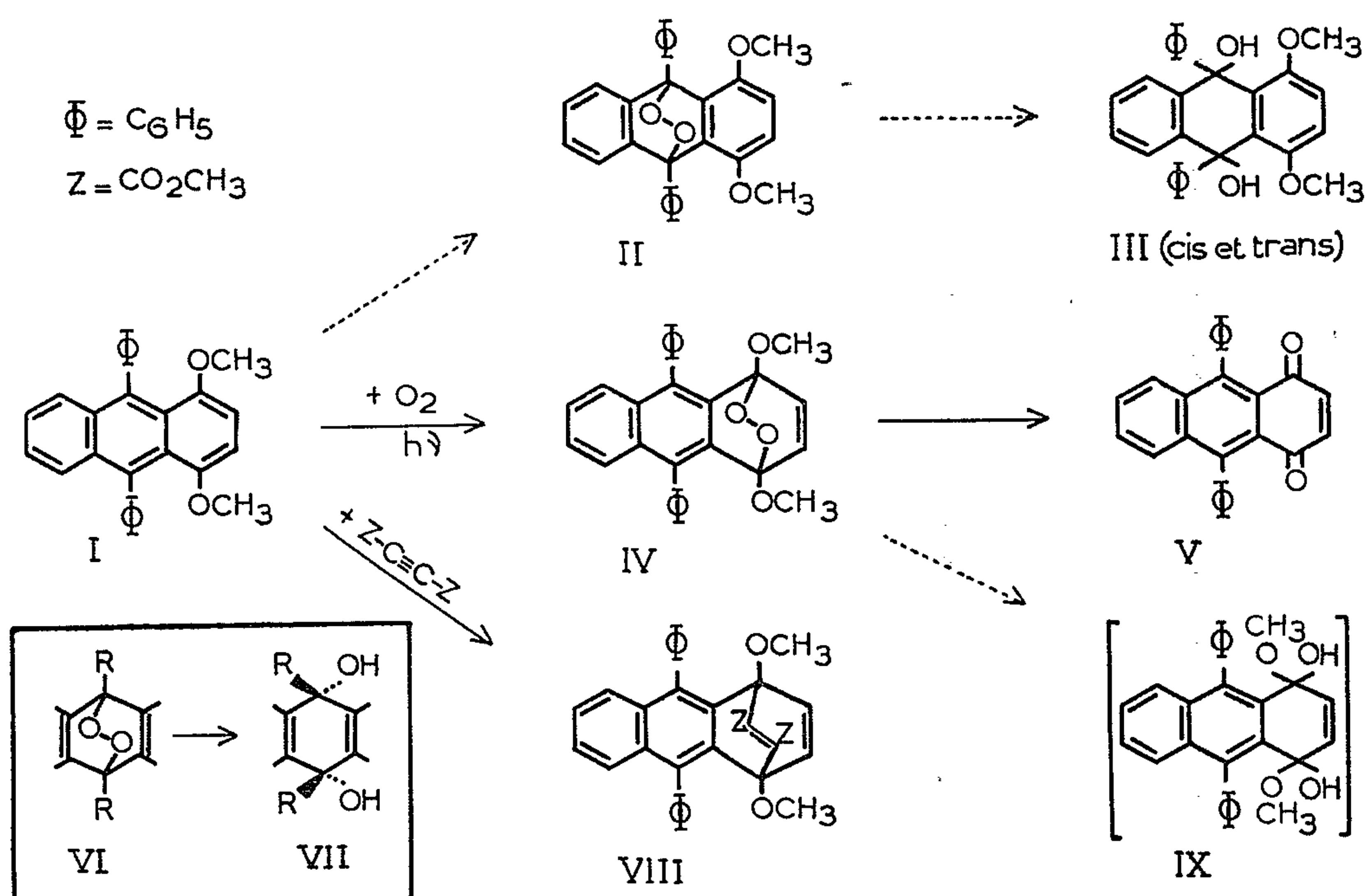
MM. Charles Dufraisse (*), Jean Rigaudy, Jean-Jacques Basselier et Nguyen Kim Cuong.

Dans le photooxyde, dissociable à froid, du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, le pont peroxydique se trouve fixé en 1-4 (formule IV) et non pas en 9-10 (formule II) ainsi qu'il était admis. Les arguments sont d'ordres spectral et chimique (hydrolyse en quinone 1-4). C'est le premier exemple d'une fixation de l'oxygène en position « anormale » pour laquelle l'influence des méthoxyles paraît déterminante; les formules de deux autres photooxydes de la même famille doivent en effet être également révisées (formules XI *a* et XI *b*) pour des motifs similaires.

Un photooxyde, celui du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, I, s'est fait remarquer par deux particularités saillantes : tout d'abord, il se dissocie spontanément dès la température ordinaire en libérant quantitativement la molécule d'oxygène qui s'était fixée; de plus, cette dissociation est fortement luminescente [(1), (2)].

Quand le corps fut décrit [avec L. Velluz et Mme L. Velluz (1), (2)], on lui attribua, par simple raison d'analogie, la constitution II où les oxygènes occupent les positions méso, en conformité avec celles des photooxydes d'anthracène, de diphénylanthracène et de rubrène, établies directement [avec J. Houpillart (3)] par la méthode d'hydrogénation catalytique donnant les mésodiquinols *cis* correspondants, VI → VII. Aucun motif n'existait alors de penser, pour le pont endoperoxydique, à des points d'attache autres que les méso-sommets, sommets réputés les plus réactifs des acènes. Mais, ultérieurement, il fut établi dans notre laboratoire [I. Gillet (4)] que l'activité additive pouvait apparaître préférentiellement en 1-4 (benzo) au lieu de 9-10 (méso), et ceci pour une réaction, la synthèse diénique, qui, sans être étroitement comparable à la photooxydation, présente avec elle de réelles analogies [avec L. Velluz et Mme L. Velluz (5)]. Récemment, ces additions dites « anormales » ont été reconnues beaucoup moins exceptionnelles qu'on n'aurait pu le supposer [J. Rigaudy et coll. (6) à (8)], ce qui conduisait à se demander si la même anomalie n'existait pas dans certaines photooxydations. Étant revenus sur le sujet, nous nous sommes aperçus effectivement que la constitution II, admise pour le photooxyde du corps diméthoxylé, était incorrecte : la molécule d'oxygène est fixée, non pas en méso mais en benzo (formule IV). Les arguments sont tirés d'études spectrographiques et chimiques.

(*) Membre de l'Académie.



1° *Données spectrales*. — Le spectre ultraviolet (*fig.* 1) ne peut pas être celui d'un corps anthracénique saturé en méso comme le montre la comparaison avec les spectres des quinols correspondants III; il présente une allure typiquement diphénylnaphtalénique. En outre, il est pratiquement superposable à celui d'un corps, VIII, formé par addition diénique ([7]) et qui se trouve avoir une constitution isostère de IV, les deux oxygènes du pont peroxydique étant remplacés par une chaîne à deux carbones, —ZC=CZ—. Quant à la constitution pontale en 1-4 de ce corps de référence, elle a été démontrée d'une manière indubitable ([9]), totalement indépendante des données spectrales, par la méthode d'aromatisation récemment décrite ([8]).

Accessoirement deux remarques s'imposent. Cette rigoureuse démonstration n'a été possible qu'en raison de la concordance des localisations entre photooxydation et synthèse diénique. Mais ce n'est là qu'une coïncidence purement accidentelle, comme le montre déjà l'exemple du diphényl-9.10 anthracène lui-même, qui fixe en 9-10 l'oxygène ([3]) et en 1-4 les philodiènes [([4]) et ([6])]. Par ailleurs, la présente rectification établit pour la première fois que la photooxydation peut s'accomplir en position « anormale » tout comme l'addition diénique.

2° *Preuves chimiques*. — Nous avons tenté dès l'abord l'hydrogénation, méthode la meilleure quand elle est possible ([3]), qui devait conduire ici à un bis-hémicétal, IX, hautement instable et susceptible de perdre aussitôt deux molécules de méthanol pour aboutir à la paraquinone correspondante, V. Mais de telles quinones-1.4 sont très sensibles par elles-mêmes aux hydrogénants ([10]) et, de plus, donnent des dérivés plus sensibles

encore que le photooxyde; il devait en résulter une réaction trop complexe pour être facilement arrêtée à un stade bien déterminé. C'est ce que nous ont montré les premiers essais effectués par catalyse ou par l'alumino-hydrure de lithium. Nous avons alors cherché une autre réaction, nous contentant pour l'instant de noter en preuve négative que, si le pont oxygéné avait été fixé en méso la réduction aurait conduit, sans complications, à l'un des diquinols-9.10, III, déjà connus ([2]), le *cis*.

Au contraire l'hydrolyse acide offrait une voie plus immédiate. Un photooxyde diméthoxylé tel que IV peut être considéré comme un diacétal mixte, d'un genre spécial certes, mais devant subir une hydrolyse acide très facile en quinone avec libération d'eau oxygénée ou d'hydroperoxyde de méthyle.

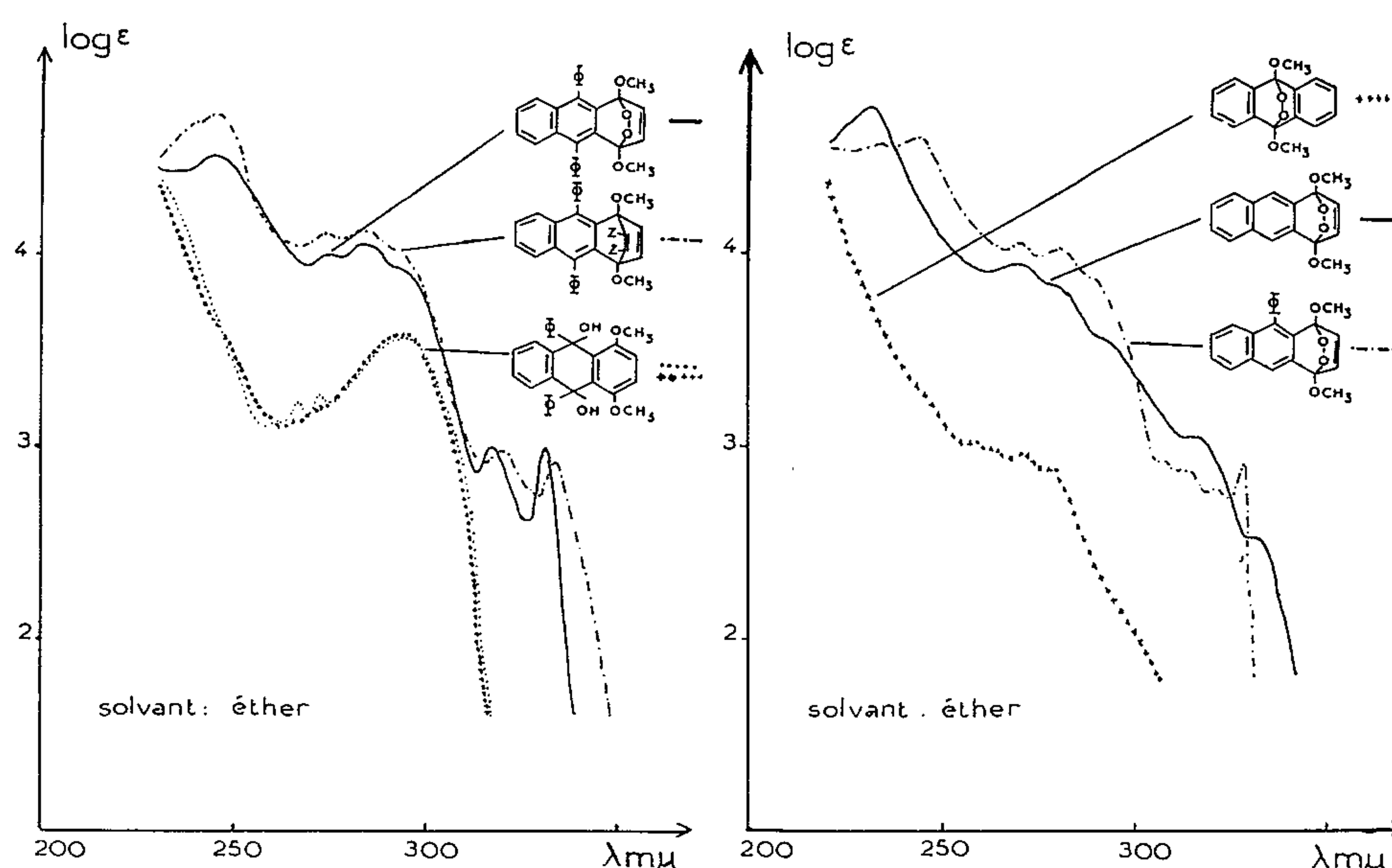


Fig. 1. Fig. 2.

C'est en fait ce qui se passe : le photooxyde IV, pour lequel nous utilisons une méthode de préparation rapide à basse température est, après purification, dissous dans le dioxanne et traité à froid par l'acide chlorhydrique aqueux N/5. On voit apparaître immédiatement la coloration jaune de la quinone V, qui est extraite au benzène après quelques minutes et obtenue pure avec un rendement de 95 %, tandis que la phase aqueuse titre 90 % d'un atome d'oxygène actif.

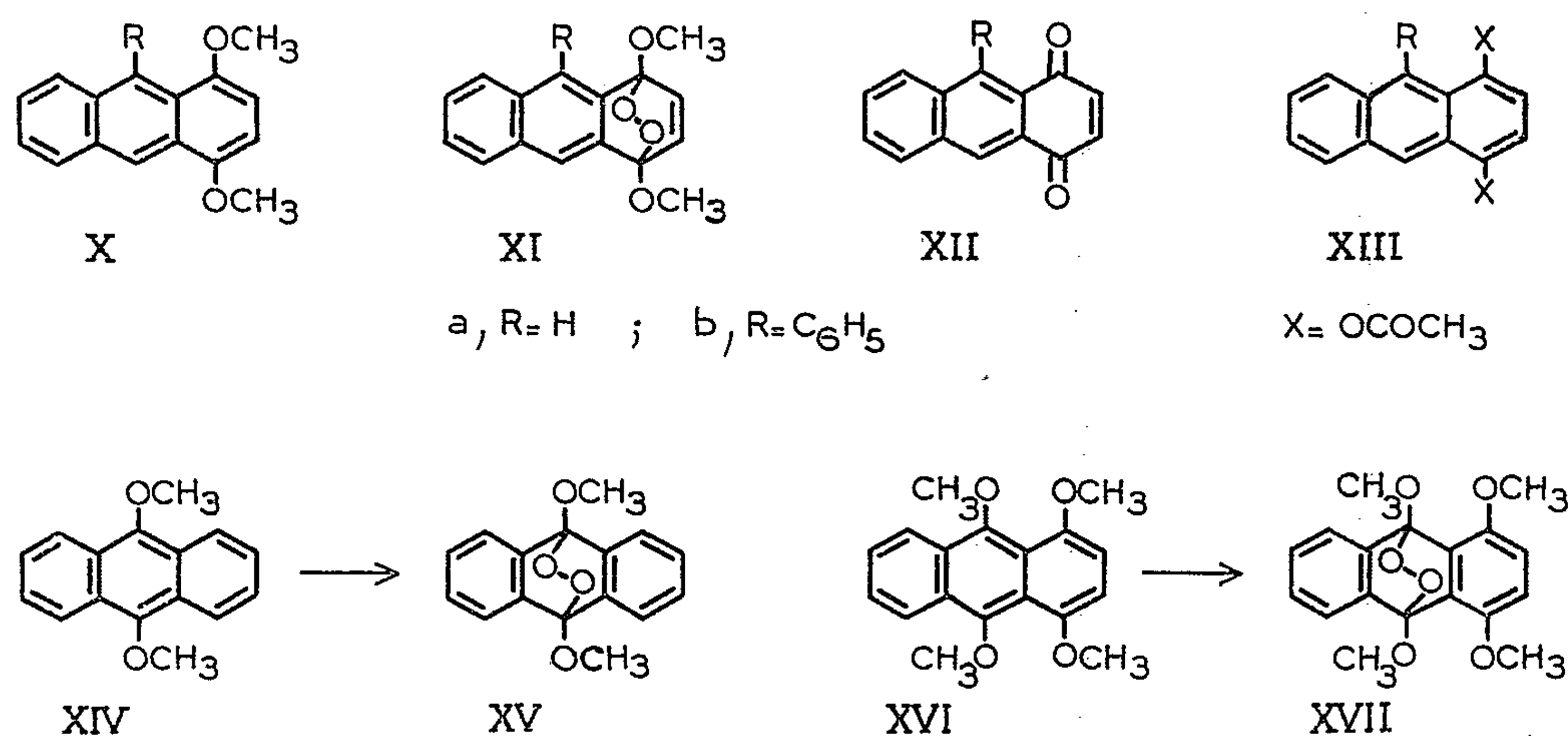
Mode opératoire. — Une solution éthérée du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, I, (2 g/l) maintenue vers — 50° est irradiée (lampe Philips S. P. 500) sous barbotage d'oxygène. L'endoperoxyde IV, $C_{28}H_{22}O_4$, F_{inst} 180-185° (décomp.), qui précipite dans la solution, est rapidement essoré et lavé à l'éther (Rdt 94 %). Une solution de 0,1 g de ce peroxyde dans 20 cm³ de dioxanne, fraîchement purifié et exempt d'impuretés peroxydiques, est agitée 20 mn à température ordinaire avec 10 cm³ d'une solution aqueuse de HCl N/5. L'extraction de cette solution au benzène fournit 0,077 g de la quinone V,

$C_{26}H_{16}O_2$, F_{inst} 220°. La phase aqueuse, acidifiée à l'acide sulfurique, est additionnée de 0,1 g de IK et de molybdate d'ammonium ([11]) et l'iode libéré est titré en retour par $S_2O_3Na_2$. Un essai à blanc donne un titre nul en peroxyde.

Nous nous sommes préoccupés d'une objection qui aurait pu être soulevée à l'encontre de l'expérience précédente et qui viendrait diminuer son intérêt en tant que démonstration de structure indépendante de l'argument spectral, à lui seul décisif. Il se trouve en effet que cette même quinone V se forme lors du traitement acide de deux corps non peroxydiques, les deux diquinols, *cis* et *trans*, III, ayant leurs hydroxyles en méso [avec J. Robert ([12])]. Une transformation analogue chez un photooxyde portant l'oxygène pontal en méso ne pouvait être exclue *a priori*. Toutefois il nous semble très improbable qu'elle puisse se faire avec l'extrême facilité relatée plus haut, vu que la réaction de Robert exige des conditions beaucoup plus rudes, savoir, une ébullition avec de l'acide chlorhydrique en solution à 1 % dans l'acide acétique.

Au reste, en contre-épreuve, on s'est assuré que, dans les conditions où le photooxyde se transforme instantanément en quinone, les deux diquinols III restent inchangés. Les conclusions à tirer de l'hydrolyse en faveur de la formule IV s'accordent donc avec celles de l'étude spectrographique.

3° *Extension à deux photooxydes analogues* ([13]). — Le résultat obtenu avec le photooxyde diméthoxylé IV rendait suspectes les formules également admises pour les autres photooxydes diméthoxylés en 1-4 [([14]), ([15])] dissociables dès la température ordinaire. Nous avons réglé sans plus



attendre le cas de deux d'entre eux, celui du diméthoxy-1.4 anthracène, X*a*, et celui du diméthoxy-1.4 phényl-9 anthracène, X*b*. Des arguments similaires à ceux qui ont été invoqués plus haut nous ont imposé la conclusion que le pont peroxydique s'y fixe également en 1-4, les formules correctes étant XI*a* et XI*b*.

En particulier, on a reconnu le caractère naphtalénique des spectres ultraviolets (*fig.* 2) de ces deux composés et l'on a réalisé les hydrolyses acides en quinones-1.4, XII *a* ou XII *b*.

Mode opératoire. — Le photooxyde XI *b*, $C_{22}H_{18}O_4$, F_{inst} 95-100° (décomp.), préparé comme le précédent à basse température, est traité de même et fournit avec un rendement de 75 % la phényl-9 anthraquinone-1.4, $C_{20}H_{12}O_2$, XII *b*, cristaux jaunes d'or, F_{inst} 221-222°, tandis que la phase aqueuse titre 80 % d'un atome d'oxygène actif.

La quinone monophénylée XII *b* n'étant pas connue, on s'est assuré de sa structure en la soumettant à une réduction acétylante, qui conduit au diacétoxy-1.4 phényl-9 anthracène XIII *b*, $C_{24}H_{18}O_4$, cristaux jaune pâle, F_{inst} 186-187° (Rdt 61 %). Le retour de ce dérivé diacétoxylé au diméthoxy-1.4 phényl-9 anthracène X *b* s'effectue sans difficultés par chauffage dans le méthanol chlorhydrique (Rdt 60 %).

L'hydrolyse acide du photoxyde diméthoxylé simple, XI *a*, $C_{16}H_{14}O_4$, a demandé une mise au point particulière à cause de l'extrême fragilité de cet endoperoxyde qui n'était connu qu'à l'état dissous ([15]). Bien que nous ayons réussi à l'isoler cristallisé en opérant à basse température, nous n'avons guère pu le manier sous la forme solide (décomposition instantanée vers 130-140°). Quant aux solutions, le mieux est de n'avoir pas à changer de solvant en cours de traitement. Aussi la photooxydation est-elle conduite directement à — 50° en solution dans l'acétone, le solvant reconnu comme le meilleur pour l'hydrolyse qu'on effectue par addition d'HCl aqueux dilué. On laisse ensuite remonter lentement à température, ordinaire et la quinone XII *a*, $C_{14}H_8O_2$, F_{inst} 225°, est isolée avec un rendement de 73 %. Pour ce qui est de l'eau oxygénée, on a dû se borner momentanément à en reconnaître la production.

4° *L'influence des méthoxyles sur la fixation et sur la libération de l'oxygène.* — La formule nouvelle établie pour les photooxydes diméthoxylés-1.4 attire l'attention sur l'influence extrêmement favorisante, pour la photooxydation, de groupements méthoxyles fixés aux extrémités d'un système diénique. Cette influence avait déjà été remarquée [avec R. Priou ([16])] dans le cas du diméthoxy-9.10 anthracène XIV auquel elle confère une exceptionnelle sensibilité à la fixation photochimique de l'oxygène en méso (photooxyde XV).

Ici, une égale sensibilité se retrouve et l'effet des méthoxyles paraît même suffisant pour faire dévier la réaction de son cours habituel et orienter la photooxydation vers une position qui doit être moins favorable que la position méso. C'est ce que tendrait à montrer l'exemple du tétraméthoxy-1.4.9.10 anthracène XVI ([15]) dans lequel l'oxygène, qui a le choix entre les deux positions méso et benzo, se fixe en effet en méso (photooxyde XVII).

Pour ce qui est de l'inhabituelle labilité de l'oxygène chez les présents photooxydes, il est probable que le caractère dihydro-1.4 anthracénique de ces corps en est, au moins en partie, responsable car il semble difficile d'attribuer une action répulsive aux seuls méthoxyles. En effet, dans le photooxyde *méso*-diméthoxylé XV, isomère du photooxyde 1-4 le plus labile XI *a*, l'oxygène est retenu si énergiquement que sa libération est même totalement empêchée : le corps sublime sous vide sans altération notable ([16]). C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on n'avait pas éprouvé d'urgence le besoin de vérifier la constitution de l'oxyde dissociable à

froid IV, quand fut découverte pour les synthèses diéniques la possibilité d'addition en benzo : comment soupçonner que l'influence des méthoxyles dans la dissociation puisse s'inverser d'un point à l'autre de la molécule?

5° *Luminescence.* — Ce phénomène étant l'un des objectifs du présent retour à l'étude des photooxydes diméthoxylés 1-4, on a commencé par s'assurer que la propriété appartenait aux deux photooxydes XI *a* et XI *b*, tout comme à l'endoperoxyde IV pour lequel elle avait déjà été signalée [(1), (2)].

La luminescence se manifeste à l'état solide, dès la température ambiante, pour les deux endoperoxydes phénylés IV et XI *b* et devient très brillante quand on les chauffe, en particulier lors de la fusion instantanée sur le bloc Maquenne. Elle est plus difficile à saisir dans le cas de l'endoperoxyde non phénylé XI *a*, instable, dont la manipulation à l'état solide est, par ailleurs, délicate. La même différence d'intensité apparente de luminescence est constatée pour les solutions benzéniques de ces trois peroxydes : la lueur diffusée par la solution du peroxyde non phénylé XI *a* paraît faible devant celles, très vives, des solutions des deux autres photooxydes.

(*) Séance du 5 avril 1965.

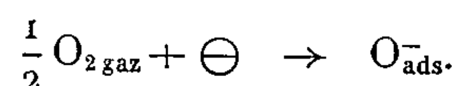
(1) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1822 et 209, 1939, p. 516.
(2) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [9], 1942, p. 171.
(3) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 740.
(4) I. Gillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 1141.
(5) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [5], 1938, p. 1073.
(6) J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1705.
(7) J. Rigaudy, J. Guillaume et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4729.
(8) J. Rigaudy et Kha Vang Thang, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2527.
(9) J. Rigaudy et J. Guillaume, résultats non publiés.
(10) Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2019.
(11) G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie analytique*, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 834; *Ibid.*, 1945, p. 433.
(12) Ch. Dufraisse et J. Robert, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 197.
(13) Les résultats du présent travail appellent une révision générale, déjà en cours, des formules de photooxydes admises à ce jour par simple analogie.
(14) A. Étienne et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1233.
(15) Y. Lepage, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1137.
(16) Ch. Dufraisse et R. Priou, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 127; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [6], 1939, p. 1649.

(*Laboratoire de Chimie organique*
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Formation d'un composé d'adsorption oxygéné de l'éthylène sur le disulfure de nickel pulvérulent.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et M. **Jean-Pierre Budelot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'éthylène, inhibiteur partiel de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré sur le NiS_2 pulvérulent, se chimisorbe par consommation d'électrons libres sur l'adsorbant. Il est susceptible de former avec $[O^-_{ads}]$ un composé superficiel d'oxyde d'éthylène.

L'éthylène et les hydrocarbures éthyléniques constituent un poison pour le disulfure de nickel pulvérulent utilisé comme catalyseur d'oxydation de l'hydrogène sulfuré. Cette réaction qui met en jeu la chimisorption des différents gaz réagissants [1] est de type accepteur, le stade prépondérant étant l'adsorption superficielle de l'oxygène, suivant la réaction

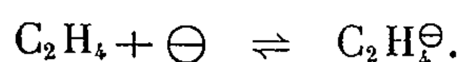


$$\frac{1}{2}O_{2\,gaz} + \ominus \rightarrow O^-_{ads}.$$

L'inhibiteur intervient vraisemblablement dans le mécanisme global soit par chimisorption en consommant des électrons libres comme l'oxygène et par suite en jouant vis-à-vis de ce gaz le rôle de concurrent, soit par blocage de l'oxygène adsorbé en formant un complexe oxygéné de surface.

A l'aide de mesures de conductivité et d'adsorption, nous avons montré que l'éthylène se chimisorbe par consommation d'électrons libres et d'autre part qu'il forme avec l'oxygène un composé superficiel difficilement désorbable.

Le sulfure de nickel étant un semi-conducteur N [1], toute impureté accepteur aura pour effet de diminuer la conductivité électrique de l'échantillon. C'est le cas de l'éthylène qui se chimisorbe en surface suivant le schéma



$$C_2H_4 + \ominus \rightleftharpoons C_2H_4^{\ominus}.$$

La variation de conductivité est fonction de la pression d'éthylène jusqu'à une limite, correspondant à la saturation des sites, atteinte pour $P_{C_2H_4} = 40$ mm de mercure. Elle diminue avec la température, ce qui tend à prouver comme le confirment par ailleurs les mesures de volume adsorbé qu'il existe un équilibre de chimisorption dans le domaine de température compris entre l'ambiante et 250°C (*fig.* 1).

L'éthylène comme molécule symétrique par rapport à la double liaison, n'a pas un caractère particulièrement électronégatif. Il est probable que le processus de chimisorption est orienté par l'adsorbant lui-même qui est donneur d'électrons.

La chimisorption de l'éthylène sur le disulfure de nickel concurrente de celle de l'oxygène, ne pouvait cependant rendre compte d'un phénomène maintes fois observé au cours des essais d'inhibition de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré : après un passage prolongé d'éthylène sur une surface

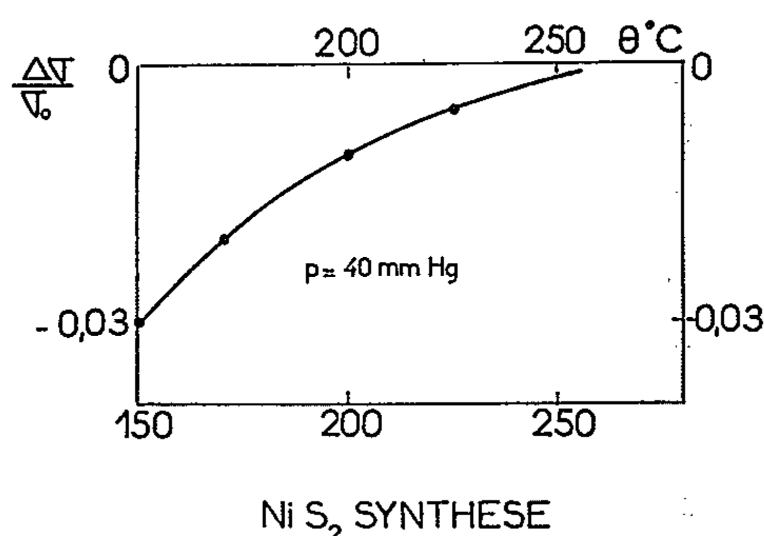


Fig. 1. — Influence de l'éthylène sur la conductivité en fonction de la température : $P_{C_2H_4} = 40$ mm de mercure.

préoxygénée, l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réaction témoin, ne redevenait normale qu'au bout d'un temps assez long, témoignant d'un mécanisme de désorption lente soit de l'éthylène lui-même soit d'un produit oxygéné de ce dernier. Nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un tel produit à l'aide des mesures d'adsorption. Par analogie aux tra-

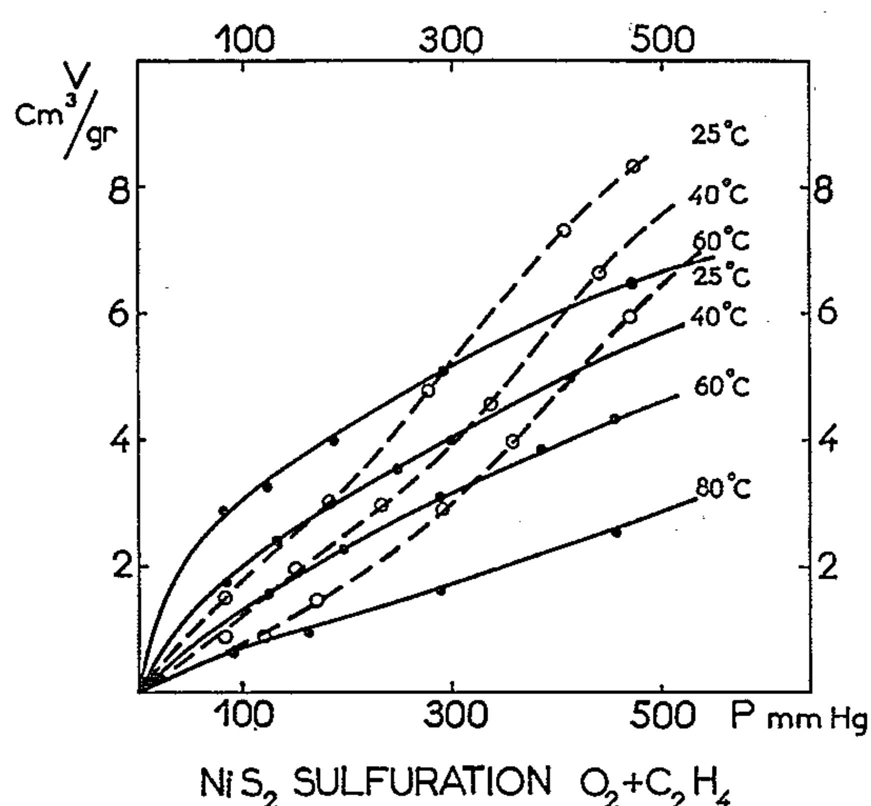


Fig. 2. — Isothermes d'adsorption de l'éthylène sur NiS_2 en pointillé sur une surface vierge; en traits pleins sur une surface oxygénée.

vaux de Stones [2] et de ses collaborateurs sur l'oxyde de cobalt, nous avons effectué les mesures d'adsorption de l'éthylène entre la température ambiante et 100°C, sur la surface du disulfure de nickel non contaminée par l'oxygène, en préparant ce composé dans la cellule même de mesure, à l'abri de l'air [1]. Le volume adsorbé à pression constante diminue avec

la température ce qui confirme que dans ce domaine, il s'établit un équilibre de chimisorption, comme les résultats des mesures de conductivité l'avaient laissé prévoir.

Cependant, la vitesse d'adsorption est assez faible, comme celle de l'oxygène, de sorte qu'il n'a pas été possible de déterminer directement les isostères d'adsorption ([3]); ces dernières sont obtenues de façon classique à partir des isothermes (*fig.* 2). Les transformées $\log P = f(1/T)$ de ces isostères permettent d'atteindre la chaleur d'adsorption de l'éthylène sur le disulfure de nickel : nous avons obtenu par extrapolation pour un recouvrement nul $\Delta H_{298^\circ K} = 14$ kcal/mole^{-1}. Cette valeur décroît très vite lorsque le recouvrement augmente; pour un recouvrement de

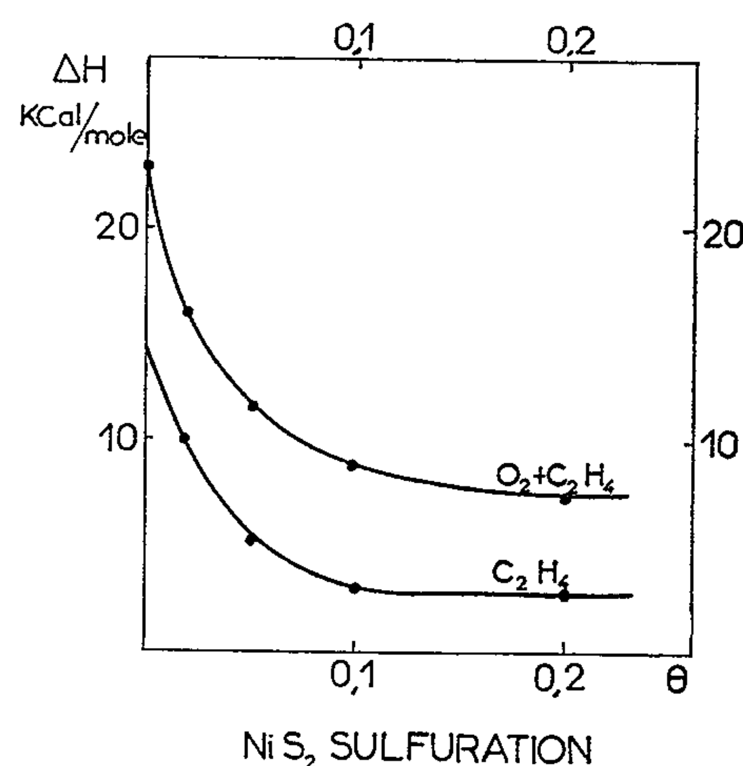


Fig. 3. — Variation des chaleurs d'adsorption en fonction du recouvrement.

0,2 $\Delta H_{298^\circ K} = 3$ kcal/mole^{-1} (*fig.* 3). Nous avons étudié dans le même domaine l'adsorption de l'éthylène sur un échantillon qui avait primitivement adsorbé de l'oxygène (*fig.* 2). La chaleur d'adsorption extrapolée à recouvrement nul atteint alors 23 kcal/mole^{-1}. Comme précédemment, cette valeur décroît rapidement en fonction du recouvrement, ce qui tendrait à prouver le caractère hétérogène des sites ([3]) (*fig.* 3). La différence entre les chaleurs d'adsorption sur la même surface primitivement oxygénée ou non, s'élève à 9 kcal/mole^{-1}, et correspondrait d'après les travaux de Stones à la chaleur de formation de l'oxyde d'éthylène. Par ailleurs, la vitesse d'adsorption est beaucoup plus rapide après fixation préalable d'oxygène, ce qui confirme, qualitativement au moins, l'affinité de l'éthylène pour l'oxygène chimisorbé.

Conclusion. — La formation de l'oxyde d'éthylène à la surface du disulfure de nickel participe donc au mécanisme d'inhibition observé. Fortement lié aux valences libres du catalyseur, il ne se désorbe que très lentement dans les conditions de température auxquelles s'effectue l'oxyda-

tion catalytique de l'hydrogène sulfuré. Cette lente désorption est responsable de l'inhibition résiduelle du catalyseur lorsque ce dernier a été soumis à un passage d'éthylène en présence d'oxygène

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) D. DELAFOSSE, J.-P. BUDELOT et S. COQUILLION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 341.
(2) F. S. STONES, *Adv. in Catalysis*, n° 13, 1962, p. 27.
(3) P. BARRET, A. COINTOT et J. P. BUDELOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4753.
(4) HAYWARD et TRAPNELL, *Chemisorption* London, Butterworths, 1964.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,*
6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du glutaramide.* Note (*) de MM. **Michel Hospital** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

Le glutaramide $CONH_2—(CH_2)_3—CONH_2$ fait partie de la série des diamides aliphatiques dont nous étudions actuellement les structures cristallines au Laboratoire (M. Hospital, 1964 et 1965) [(1), (2)].

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$a = 6{,}19 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 8{,}26 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}46 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\beta \doteq 130°50.$$

Groupe spatial : C 2/*c* avec 4 molécules par maille; chaque molécule possède un axe binaire de symétrie.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

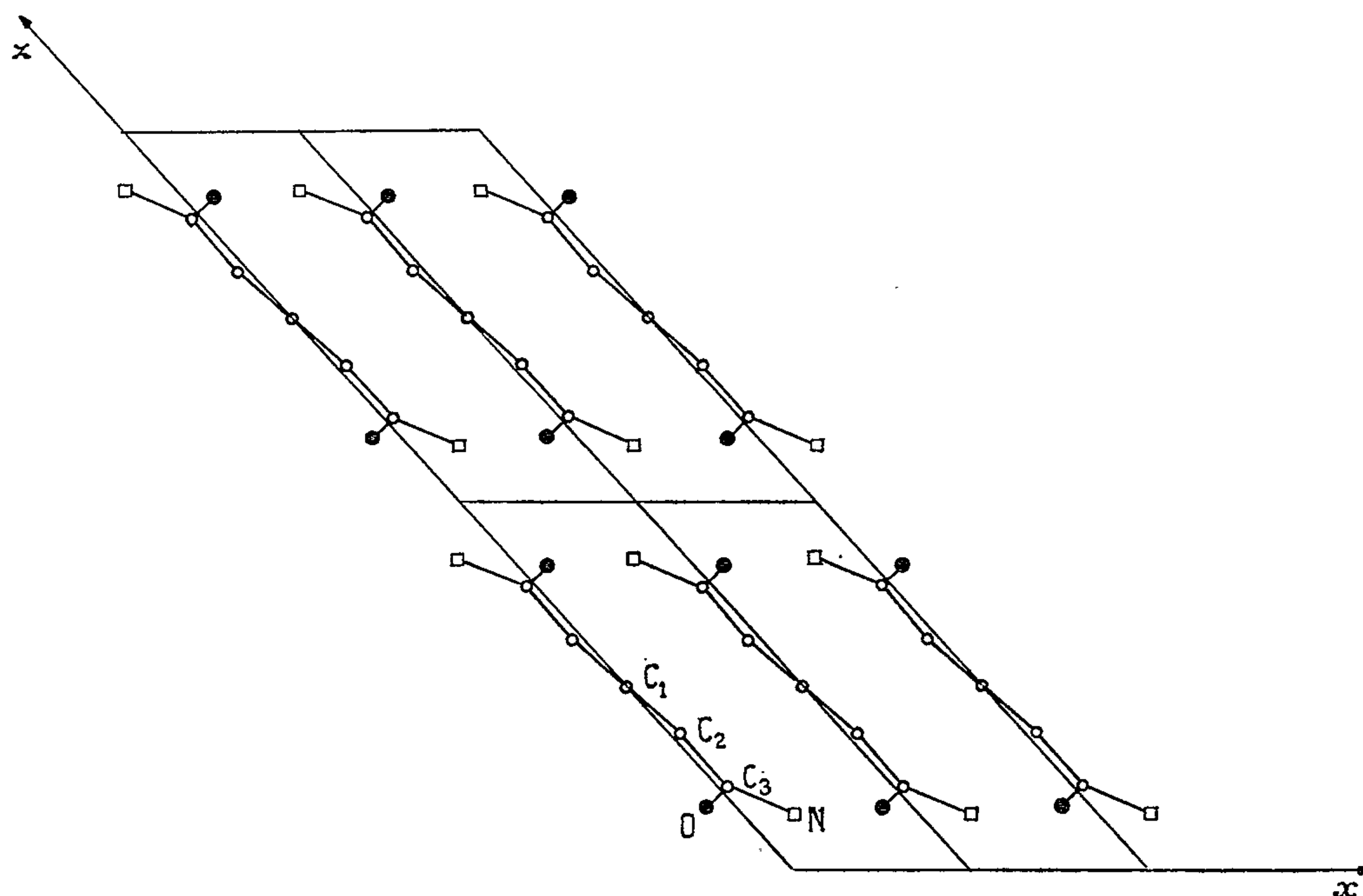


Fig. A.
Projection de la structure suivant O*y*.

Structure cristalline. — La structure a été déterminée à partir des projections de la fonction de Patterson suivant O*y* et suivant O*x*.

Le coefficient d'agitation thermique moyen isotrope pour tous les atomes est $B = 4\ \text{Å}^2$. Le facteur de reliabilité pour les 452 taches observées de tout l'espace réciproque est de 0,18.

Position des atomes :

C(1)	0,000	0,126	0,250
C(2)	0,031	0,227	0,186
C(3)	0,030	0,126	0,113
N	0,142	0,192	0,075
O	—0,075	—0,013	0,087

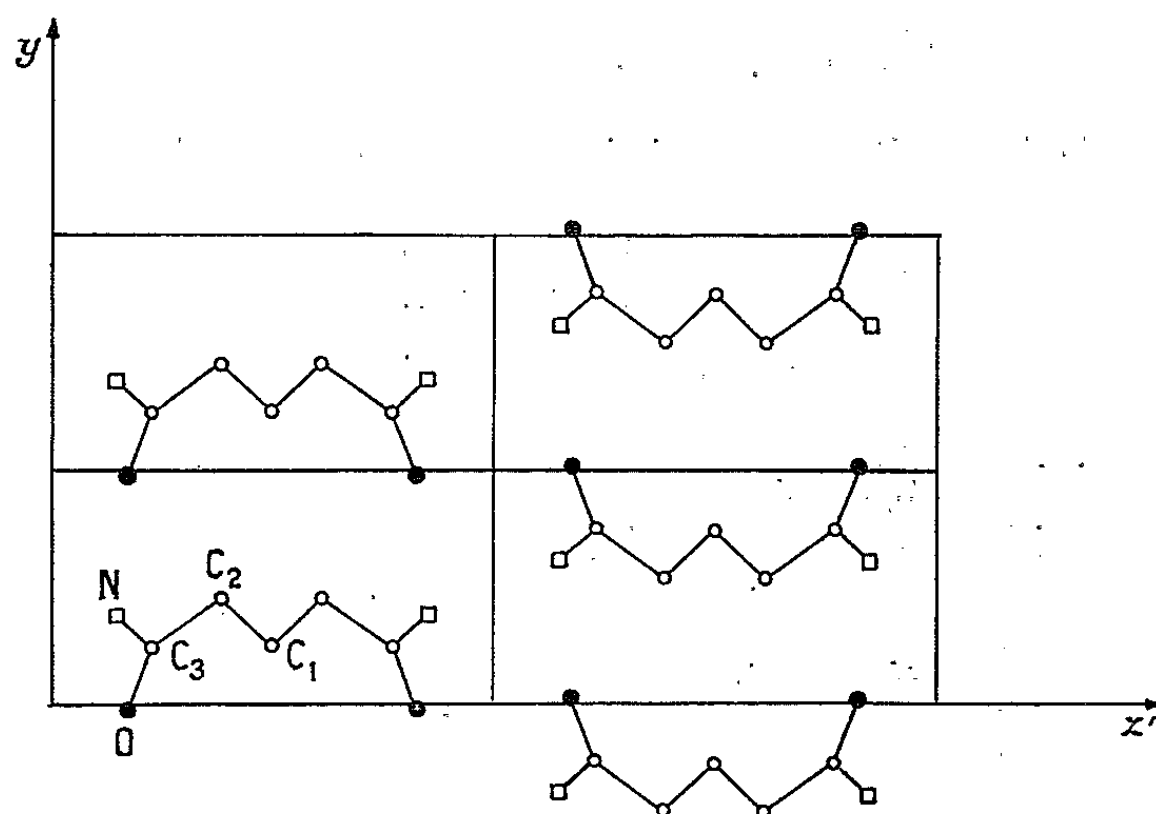


Fig. B.

Projection de la structure suivant Ox.

Nous poursuivons l'affinement tridimensionnel afin de localiser les atomes d'hydrogène et de préciser les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de ces différents atomes.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) M. Hospital et J. Housty, *Acta Cryst.*, 1965 (sous presse).

(2) M. Hospital et J. Housty, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2643.

(*Laboratoire de Cristallographie*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les oxysulfures et sesquisulfures de terbium, holmium, thulium et lutétium.* Note (*) de MM. **Gaston Collin** et **Jean Loriers**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxysulfures de terbium, holmium, thulium et lutétium ont été préparés par action ménagée de l'hydrogène sur les sulfates ou de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes. Ce sont des composés de structure hexagonale, dont les paramètres cristallins décroissent régulièrement avec le rayon d'ion de la terre rare.

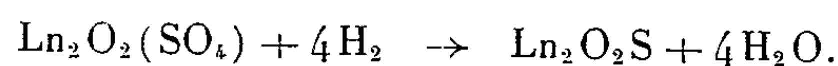
Les sesquisulfures de terbium, holmium, thulium et lutétium ont été préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes à haute température. Suivant le rapport des rayons d'ions du soufre à la terre rare, ils présentent trois formes cristallines différentes : cubique type Th_3P_4 pour Tb_2S_3, monoclinique pour Ho_2S_3 et Tm_2S_3, rhomboédrique pour Lu_2S_3.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui ont été donnés pour les mêmes composés des éléments de numéro atomique pair des terres rares voisines de terbium, holmium, thulium et lutétium.

Les oxysulfures et sesquisulfures des éléments des lanthanides ont été étudiés par plusieurs auteurs [(1), (2)] et en particulier par J. Flahaut et coll. [(3), (4)]. Pourtant, les composés des quatre derniers éléments impairs du groupe semblent avoir été laissés de côté, en raison sans doute de leur rareté : seul a été décrit le sulfure de lutétium Lu_2S_3 (5).

Nos techniques de séparation par échanges d'ions nous permettant de préparer dans de bonnes conditions tous les oxydes de terres rares avec des puretés supérieures à 99,9 %, nous avons complété les études précédentes en préparant les oxysulfures et sesquisulfures de terbium, holmium, thulium et lutétium.

Les oxysulfures ont été obtenus, soit à partir des oxydes, en nacelle de graphite, par action de l'hydrogène sulfuré sec à température contrôlée, entre 600 et 750°C, soit par réduction ménagée du sulfate ou du sulfate basique (oxysulfate) par l'hydrogène vers 700°C, suivant la réaction



$$Ln_2O_2(SO_4) + 4H_2 \rightarrow Ln_2O_2S + 4H_2O.$$

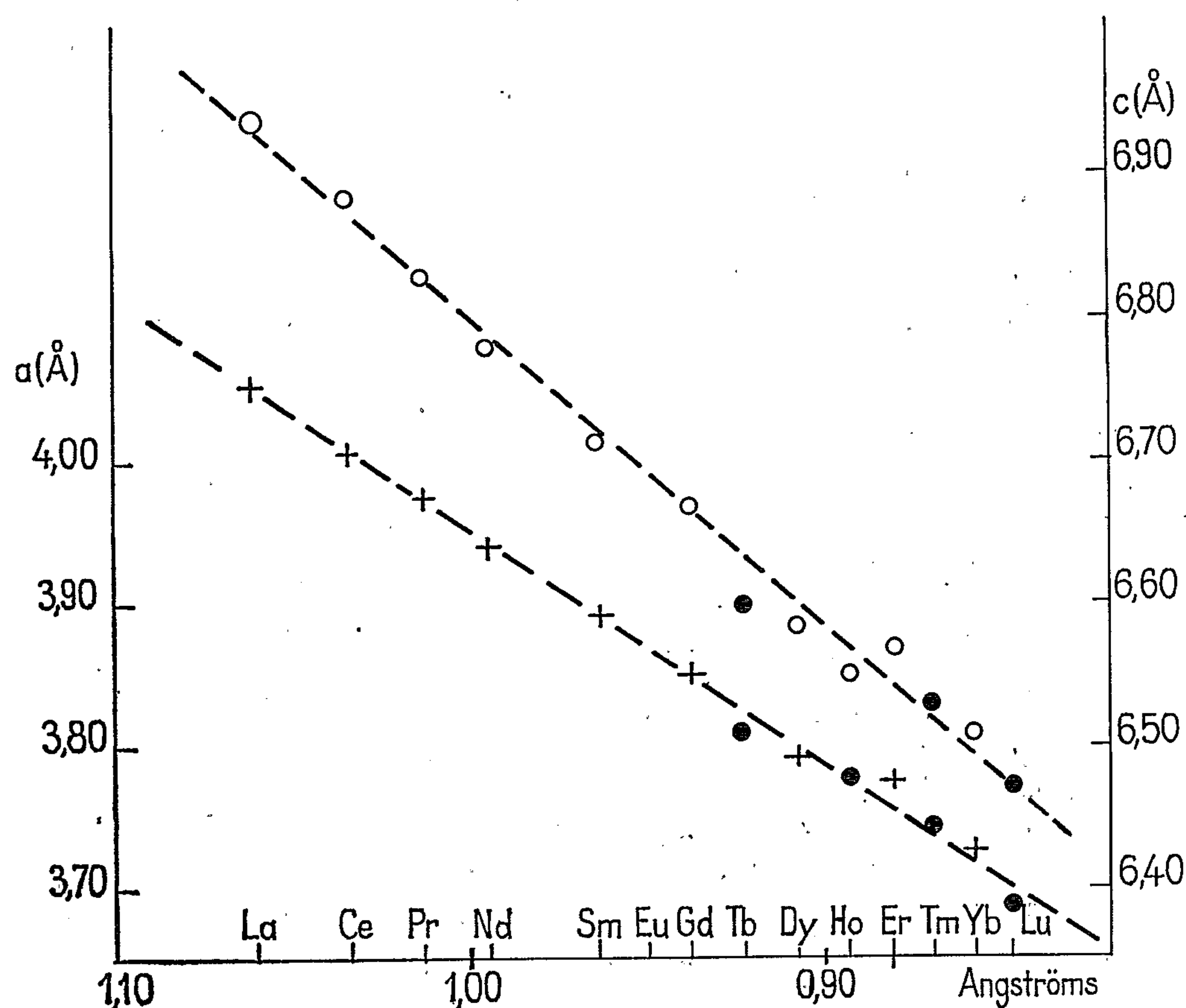
Les oxysulfures ainsi obtenus sont des poudres de couleurs claires, de densité croissante avec le numéro atomique de l'élément de terre rare :

	Tb_2O_2S.	Ho_2O_2S.	Tm_2O_2S.	Lu_2O_2S.
Couleur...........	Marron clair	Beige	Beige	Jaunâtre
Densité............	7,55	7,70	7,98	8,44

Du point de vue chimique, ce sont des corps assez stables, peu attaqués par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique dilué, beaucoup plus rapidement par HCl concentré et l'acide nitrique. L'oxydation est pratiquement nulle jusqu'à 600°C, mais devient rapide au-dessus de 700°C, et conduit au sulfate basique, par une réaction inverse de celle qui permet de les préparer. L'oxysulfure de terbium se distingue des autres par une oxydation

débutant à température moins élevée (400°C); ce cas est à rapprocher de celui du cérium ([3]).

Leur structure cristalline a été déterminée par diffraction de rayons X sur des plaquettes de poudre agglomérée. Les quatre composés présentent le même type cristallin, d'ailleurs commun à tous les oxysulfures de terres rares, qui a été décrit par Zachariasen ([2]) pour Ce_2O_2S : c'est une



structure hexagonale (groupe de recouvrement D_{3d}^3-$C\bar{3}m$) avec une molécule par maille cristalline. La détermination des paramètres a et c, effectuée sur les raies 110, 003 et 105, après enregistrement goniométrique, met en évidence la contraction régulière de la maille en fonction du numéro atomique de la terre rare :

	Tb_2O_2S.	Ho_2O_2S.	Tm_2O_2S.	Lu_2O_2S.
a (Å)	3,81	3,78	3,74	3,69
c (Å)	6,60	6,55	6,53	6,47
$\frac{c}{a}$	1,737	1,733	1,750	1,753
d calculée	7,66	8,07	8,46	9,02

Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui avaient été publiés [3] sur les composés des éléments pairs (Gd, Dy, Er, Yb) qui encadrent les nôtres. En particulier, si l'on représente les variations des paramètres a et c en fonction des rayons ioniques, on constate que nos valeurs se placent correctement sur les deux droites obtenues (*figure*).

Les sesquisulfures ont été préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde, également en nacelle de graphite, à des températures élevées : 1250 à 1300°C, pendant 2 à 3 h. Ce sont des corps pulvérulents, sauf le composé de terbium Tb_2S_3, qui donne facilement un produit compact et très dur. Les couleurs sont généralement plus foncées que celles des oxysulfures, et les densités mesurées expérimentalement présentent des variations moins régulières que pour ces derniers, et sont toujours plus faibles que celles qu'on peut calculer à partir de la maille cristalline :

	Tb_2S_3.	Ho_2S_3.	Tm_2S^3.	Lu_2S_3.
Couleur...........	Marron	Jaune gris	Jaune	Blanc jaune
Densité............	6,28	5,92	6,27	7,30

Les sesquisulfures que nous avons préparés possèdent des structures cristallines différentes. Préparé à température peu élevée, le sulfure de terbium présente une forme de basse symétrie, analogue à la forme α observée pour les sulfures voisins (de La à Gd) [5]. Obtenu au-dessus de 1200°C, il est de forme cubique, du type Th_3P_4 très fréquent pour les chalcogénures de terres rares; le paramètre de la maille a pour valeur $a = 8,32$ Å, soit une masse volumique calculée de 6,34 g/cm³. Les sulfures d'holmium et de thulium présentent une structure plus compliquée, que nous avons identifiée par analogie à la forme δ monoclinique, décrite pour les sulfures d'yttrium, de dysprosium et d'erbium [4] que nous avons préparés dans les mêmes conditions. Pour le sulfure de lutétium, enfin, nous avons retrouvé la forme rhomboédrique, type corindon, déjà décrite par Flahaut, Domange et Pardo [6] avec un paramètre légèrement plus petit : $a = 7,15$ Å au lieu de 7,207 Å, avec $\beta = 55°40'$.

Ces différentes structures s'intègrent parfaitement dans l'ensemble des résultats relatifs à l'étude comparée des chalcogénures Ln_2X_3 des éléments des terres rares, étude qui met en évidence l'étroite dépendance des types structuraux avec le rapport des rayons ioniques des constituants [[6], [7]]. On a constaté, en effet, que pour un rapport des rayons ioniques X^{2-}/Ln^{3+} de l'anion et du cation inférieur à 1,95 environ, seule la phase cubique type Th_3P_4 est stable; pour le sulfure de terbium, ce rapport étant voisin de 1,92, il est normal d'observer la forme cubique. Entre 1,95 et 2,10 environ, se rencontrent des formes de transition de plus basse symétrie : formes monoclinique, puis rhomboédrique (entre 2,07 et 2,10) pour les sulfures; c'est dans cette zone que se placent logiquement, d'une part les sulfures Ho_2S_3 et Tm_2S_3 avec des rapports ioniques respectivement

égaux à 2,00 et 2,04 environ, d'autre part le sulfure de lutétium avec un rapport de 2,10. On revient ensuite à une forme cubique pour des rapports plus élevés : c'est le cas du sulfure de scandium par exemple (2,40) que nous avons également préparé, et sur lequel nous avons retrouvé la structure pseudo-cubique (avec $a \simeq 5{,}35$ Å) décrite par d'autres auteurs.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) W. Klemm, K. Meisel et H. Vogel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 190, 1930, p. 123.

(2) W. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 57.

(3) J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 990.

(4) J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers et M. Patrie, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2291; M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 221.

(5) J. Flahaut, L. Domange et M. P. Pardo, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 594.

(6) J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, M. P. Pardo et M. Patrie, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1530.

(7) J. Loriers, *Colloque sur la conversion des énergies*, 25 janvier 1963.

(Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Zircone amorphe et zircone non stœchiométrique.* Note (*) de MM. **Jacques Livage** et **Charles Mazières**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a déjà observé que des corps mal cristallisés ou très divisés possèdent des propriétés très particulières, c'est ainsi que Teichner et coll. ([1]) ont pu obtenir une alumine non stœchiométrique par chauffage sous vide d'une alumine amorphe.

Les travaux que nous poursuivons sur l'oxyde de zirconium hydraté amorphe [([2]), ([3]), ([4])] nous ont amenés à des résultats comparables. En étudiant le départ de l'eau dans ces précipités amorphes de grande surface spécifique (de l'ordre de 200 m^2/g) nous avons remarqué que lors d'un chauffage sous vide ou sous argon, l'oxyde de zirconium devenait noir.

Nous connaissions déjà l'existence d'oxyde de zirconium non stœchiométrique noir observé par plusieurs auteurs, soit lors de l'oxydation du zirconium [([5]), ([6])], soit lors de la réduction de la zircone [([7]), ([8])]. Nous avons donc pensé que nous nous trouvions peut-être en présence d'un phénomène analogue à celui observé par Teichner sur l'alumine : Le chauffage sous vide de l'oxyde de zirconium amorphe de grande surface spécifique conduirait à un corps sous-stœchiométrique.

Effectivement lorsqu'on chauffe à l'air cette zircone noire, elle redevient blanche et reprend du poids. Ceci nous a permis par thermogravimétrie, et en admettant qu'il y a simplement reprise d'oxygène, d'évaluer la non-stœchiométrie : Dans le cas d'un traitement sous vide, le résultat dépend de la température, du temps de traitement et de la qualité du vide. Ainsi pour une zircone noire préparée à 900°C sous 10^{-3} tor pendant 1 h, nous obtenons par chauffage à l'air une reprise de poids correspondant à une formule initiale $ZrO_{1,96}$.

Nos diagrammes de rayons X réalisés sur ces zircones noires ne présentent pas de différences avec ceux obtenus sur les phases blanches habituelles (c'est-à-dire qu'après cristallisation du précipité amorphe on a une phase quadratique qui évolue par traitement thermique vers la forme monoclinique).

Nous avons d'autre part observé que ce phénomène de changement de coloration était réversible. C'est ainsi qu'une zircone noire rendue blanche par chauffage à l'air reprend une coloration par chauffage sous vide en même temps qu'elle perd du poids. Pour un tel oxyde « de deuxième cycle » obtenu par un traitement de 6 h à 900°C sous un vide de 5.10^{-4} tor l'estimation de la non-stœchiométrie conduit à $ZrO_{1,98}$.

Notons qu'avec les zircones calcinées, soit commerciales, soit préparées par nous-mêmes, et utilisées comme témoins dans chacune de nos expériences, nous n'avons jamais observé de changement de couleur. Ce qui

nous incite à penser que le phénomène mis en évidence est bien dû à l'état très divisé découlant du mode de préparation.

Nous avons d'autre part renouvelé ces expériences sur d'autres oxydes préparés dans des conditions tout à fait identiques. Nous avons obtenu des résultats analogues avec l'oxyde de titane. Par contre, nous n'avons pas observé de changement de coloration dans le cas des oxydes de thorium et d'yttrium.

Des expériences en cours devraient nous permettre de confirmer l'existence de lacunes d'oxygène dans ces zircones noires et de préciser les modalités de leur formation.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) B. Arghiropoulos, J. Elston, P. Hilaire, F. Juillet et S. J. Teichner, *Proceeding of the 4th international symposium on the reactivity of solids*, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 525.

(2) J. Livage et G. Montel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1119.

(3) J. Livage et Ch. Mazières, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 914.

(4) J. Livage, J. Cabane et Ch. Mazières, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1337.

(5) H. B. Probst, E. B. Evans et W. M. Baldwin, *Scaling of zirconium at elevated temperatures*, Cleveland, avril 1959.

(6) S. Aronson, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 312.

(7) R. F. Domagala et D. J. Mc Pherson, *Journal of Metals, Trans. A. I. M. E.*, 200, 1954, p. 238.

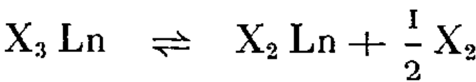
(8) P. Kofstad et D. J. Ruzicka, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 181.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation et purification du samarium par distillation des halogénures.* Note (*) de M. **Gérard Schiffmacher**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons indiqué dans une Note précédente ([1]) que les pressions de vapeur calculées ([2]) pour les halogénures divalents de samarium, europium et ytterbium sont inférieures à celles de leurs halogénures trivalents qui se situent au point de vue de la tension de vapeur dans la série normale des halogénures de terres rares. Le problème est d'obtenir la formation d'un halogénure divalent avant la séparation par distillation. Dans le cas de l'europium, nous avons montré que le bromure était le plus intéressant car le bromure divalent est le bromure stable à la température de distillation. C'est ainis que l'europium a pu être séparé des autres terres rares et aussi du samarium qui donne un bromure trivalent stable.

L'état trivalent du samarium est plus stable que celui de l'europium. Les tableaux I et II donnent les valeurs de ΔG en kcal/mole pour la réaction



$$X_3\,Ln \rightleftharpoons X_2\,Ln + \frac{1}{2}X_2$$

pour Ln = Eu et Sm à diverses températures.

Tableau I.

Valeurs de ΔG *pour la décomposition des halogénures de samarium.*

T°(K).	Fluorure.	Chlorure.	Bromure.	Iodure.
298	+109	+37,5	+28,5	+12
500	+105,5	+34,5	+25	+ 7,5
1 000	+ 94	+27	+18	+ 4
1 500	+ 85	+19,5	+12	−17

Tableau II.

Valeurs de ΔG *pour la décomposition des halogénures d'europium.*

T (°K).	Fluorure.	Chlorure.	Bromure.	Iodure.
298	+85,5	+18	+9,5	− 8
500	+82	+15	+9,5	−13
1 000	+70	+ 7	+1	−26
1 500	+62,5	+ 1,5	−9	−38

Les résultats expérimentaux sont en accord avec ces données. Dans le cas de l'europium, seul le chlorure nécessite l'emploi d'un réducteur. Pour le samarium, seul l'iodure se décompose à haute température, les chlorures et bromures doivent être réduits. (Les fluorures ne sont pas retenus dans ces études, car outre la stabilité de la forme trivalente, leurs faibles tensions de vapeur ne permettent pas la volatilisation aux températures de l'ordre de 1000°C utilisées dans ces essais.) Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de séparer l'ensemble samarium-europium des autres éléments des terres rares. Les halogénures utilisés sont préparés par dissolution de l'oxyde de terres rares dans l'acide corres-

pondant. La solution additionnée d'halogénure d'ammonium est évaporée jusqu'à cristallisation. La déshydratation est alors effectuée par chauffage à 200° sous vide; l'halogénure d'ammonium est ensuite éliminé par sublimation à 400°.

Il est nécessaire d'éviter le plus possible l'hydratation des halogénures, qui sont très hygroscopiques, au cours des manipulations. La présence d'eau provoque la formation d'oxyhalogénures, qui ne fondent pas et restent en surface, diminuant ainsi la vitesse d'évaporation. De plus, ces oxyhalogénures restant dans le résidu fixe, y introduisent des impuretés terres rares.

L'iodure de samarium est obtenu sous forme divalente, mais l'écart de volatilité avec les iodures trivalents est insuffisant pour permettre une séparation avec un bon rendement. Le cas est analogue à celui de l'iodure d'europium. Nous avons utilisé les bromures et les chlorures après réduction. Les réducteurs essayés ont été l'hydrogène, le zinc, l'aluminium, le tantale et le fer. Les valeurs de la variation d'énergie libre ΔG en kcal/mole pour la réduction de $SmBr_3$ pour ces réducteurs sont :

H_2.	Zn.	Al.	Ta.	Fe.
+19	−28	−43	+10	+0,7

Les résultats expérimentaux concordent avec les prévisions théoriques. H_2 est pratiquement sans action, le zinc et l'aluminium sont de bons réducteurs mais l'aluminium a dû être abandonné, car il formait des alliages à bas point de fusion avec la nacelle en molybdène. Le tantale et le fer peuvent réduire le bromure de samarium en opérant sous vide. La tension de vapeur du composé formé est donnée par la formule :

$$\Delta G = -RT \ln Kp.$$

A 700°C les chlorures de terres rares restent solides et l'on a $Kp = P$. Dans le cas du tantale, $P(TaBr_2) = 9.10^{-3}$ atm, et dans le cas du fer, $P(FeBr_2) = 0{,}9$ atm. La réduction est plus facile avec le fer. Les résultats sont identiques lors de l'emploi des chlorures. La distillation a lieu ensuite sous vide à une température variant entre 800 et 1000°C.

L'oxyde utilisé a la composition suivante :

Nd_2O_3.	Sm_2O_3.	Eu_2O_3.	Gd_2O_3.	Y_2O_3.
5	54	1	35	5

Les dosages sont faits par spectrométrie de fluorescence X par mesure des pics produits par chaque élément et comparaison à des spectres de mélanges connus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III dans lequel nous avons représenté également le coefficient de séparation α défini par la relation

$$\alpha = \frac{\log b_0 - \log b_n}{\log a_0 - \log a_n}$$

dans laquelle a_0 et a_n sont les masses initiale et finale dans le résidu fixe du constituant le moins volatil ($X_2Eu + X_2Sm$), b_0 et b_n étant les masses initiale et finale de l'ensemble des constituants les plus volatils.

TABLEAU III.

Halogénure.	Température distillation (°C).	Réducteur utilisé.	Teneur en Sm + Eu initiale.	Teneur en Sm + Eu résidu fixe.	Rendement par rapport au Sm initial.	Coefficient de séparation α.
Bromure :						
1	1000	H_2	55	70	55	2
2	1000	Zn	55	65	60	–
3	900	Ta	55	80	49	3
4	840	Ta	55	99,9	30	6
5	900	Ta	40	98	27	5
6	800	Fe	55	75	87	7
7	820	Fe	80	95	80	8
8	900	Fe	35	80	60	5
Chlorure :						
1	950	Fe	55	97	61	8
2	890	Fe	55	99,7	54	10

Les distillations montrent que le zinc, bien que réduisant facilement Br_3Sm, ne peut être utilisé car on n'obtient ensuite aucune séparation. L'explication peut en être la formation d'une molécule complexe entre bromure de zinc et bromure de terres rares.

Les meilleures conditions de séparation sont, d'après ces résultats : utilisation du chlorure, réduction par le fer et distillation à la température la plus basse possible. L'europium présent accompagne toujours le samarium dans le résidu fixe, car il est présent à l'état divalent. La séparation du samarium peut se faire ensuite en suivant la méthode exposée dans la Note précédente ([1]).

Nous nous proposons de mettre au point cette méthode pour la purification de l'ytterbium.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 182.

([2]) *Brewer Chemistry and Metallurgie of miscellaneous materials, Thermodynamics*, Mc Graw Hill Book Co, New York, 1950.

(*Laboratoire des Terres rares,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons de l'hydrazine et de quelques bases organiques avec le dioxyde de germanium.* Note (*) de MM. **Juan Madariaga** et **Émile Masdupuy**, présentée par M. Georges Chaudron.

En partant du mélange de deux solutions aqueuses, l'une d'hydrazine, de mono-éthylamine, de diéthylamine, d'éthylène-diamine ou de pipérazine, l'autre de dioxyde de germanium, on peut faire précipiter dans l'alcool absolu ou dans l'acétone des produits amorphes, blancs, que leurs propriétés et leur composition conduisent à considérer comme étant des mélanges de polygermanates.

Les premiers essais de combinaison de GeO_2 et d'une base organique semblent avoir porté sur la choline ([1]). Ayant nous-mêmes, dans un premier travail ([2]), obtenu des mélanges de germanates de pipéridine, nous avons tenté de préparer des produits analogues à partir d'autres bases organiques, et aussi d'hydrazine.

La méthode de préparation de ces produits est calquée sur celle que nous avons décrite à propos des germanates de pipéridine : mélange à la température ordinaire de deux solutions aqueuses, l'une saturée en dioxyde de germanium, l'autre contenant environ 1 mole/l de la base, le volume respectif de ces solutions étant tel que le rapport molaire GeO_2/base soit simple. Aucune précipitation n'est observée lors du mélange, non plus qu'au cours de la concentration, sous vide et à une température ne dépassant pas 50°C, de la solution obtenue. Après réduction du volume de cette dernière, dans le rapport de 10 à 1 lorsque la base utilisée est la mono-éthylamine, la diéthylamine, l'éthylènediamine ou la pipérazine, dans le rapport de 4 à 1 seulement lorsqu'on a fait réagir l'hydrazine, la solution restante est versée soit dans l'alcool absolu, soit dans l'acétone. Dans le cas des bases organiques ci-dessus se produit, dans l'alcool ou dans l'acétone, un précipité blanc abondant qui se dépose rapidement. A partir de l'hydrazine, on obtient dans l'alcool absolu un précipité grisâtre, volumineux, restant plus longtemps en suspension; par contre, le précipité tout d'abord obtenu dans l'acétone se redissout rapidement. L'acétone ne peut donc, dans le cas de l'hydrazine, être utilisée comme réactif précipitant.

Chacun des précipités permanents obtenus, séparé par filtration, est lavé plusieurs fois à l'alcool ou à l'acétone, puis séché à la température ordinaire en dessiccateur sous vide.

Les produits ainsi préparés constituent une poudre blanche si l'on est parti d'une base organique, alors qu'ils sont gris et granuleux si l'on a utilisé l'hydrazine. Tous sont amorphes. Examinés aux rayons X, ils ne donnent aucune raie de diffraction, alors que le diagramme de GeO_2 en comporte de nombreuses. Ce sont donc bien des combinaisons du dioxyde de germanium et des bases de départ; ils sont d'ailleurs très solubles dans

l'eau, alors que GeO_2 l'est assez peu. Nous avions, d'autre part, vérifié qu'il ne se forme aucun précipité lorsqu'on verse dans l'alcool absolu ou dans l'acétone soit la solution de GeO_2, soit l'une quelconque des solutions de bases utilisées pour les préparations précédentes.

Le carbone, l'hydrogène, l'azote, ont été dosés dans nos produits par les méthodes habituelles de l'analyse organique. Le germanium l'a été sous forme de dioxyde, après attaque de la prise d'essai par l'acide nitrique, l'acide sulfurique, puis calcination prolongée à l'air jusqu'à poids constant. Nous avons toujours trouvé, ainsi qu'il est normal étant données les bases utilisées, un excédent d'hydrogène par rapport à la composition de celles-ci. Nous le faisons apparaître, dans nos résultats, sous forme d'eau.

Nous avons effectué de nombreuses préparations, en modifiant les proportions des corps utilisés, le rapport molaire de ceux-ci (GeO_2/base) variant de 1/3 à 4. Nous indiquons, dans le tableau suivant, les valeurs extrêmes des rapports molaires GeO_2/base et H_2O/GeO_2 résultant de l'analyse des produits que nous avons obtenus.

Base utilisée.	Rapport molaire GeO_2/base.	Rapport molaire H_2O/GeO_2.
Pipérazine	2,4 à 3,7	0,67 à 1,2
Éthylène-diamine	3,1 à 4,0	0,72 à 1,2
Monoéthylamine	3,0 à 3,3	0,57 à 0,74
Diéthylamine	3,2 à 3,6	0,38 à 0,83
Hydrazine	1,4 à 2,7	1,0 à 1,1

Ces résultats montrent que les produits analysés, comme ceux qui avaient été préparés à partir de la choline ou de la pipéridine ne sont pas des composés définis, mais très vraisemblablement des mélanges de polygermanates. Ceux de ces mélanges que donnent les bases organiques ont des compositions voisines. Le degré de condensation de l'acide est nettement moins grand dans le cas où la base combinée est l'hydrazine.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) S. VALLADAS-DUBOIS, J. BRIGANDO et A. TCHAKIRIAN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 59; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 1061.

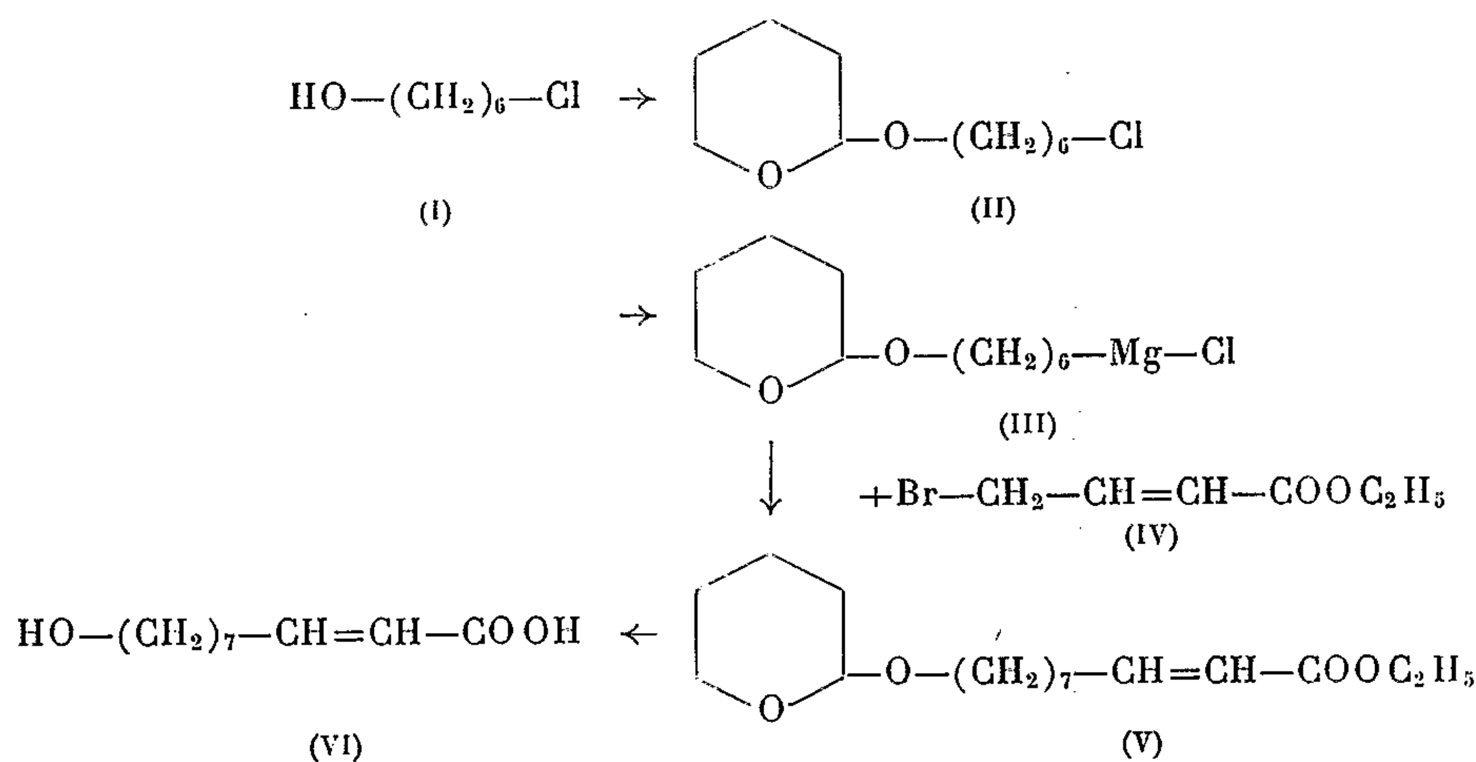
(2) J. MADARIAGA et E. MASDUPUY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3034.

(*Faculté des Sciences de Toulouse, Laboratoire de Chimie générale et minérale du M.P.C.* 38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque trans.* Note (*) de MM. **André Fournet**, **René Achard** et **Jacques Morel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chlorure de tétrahydropyrannyloxy-6 hexylmagnésium réagit avec le γ-bromocrotonate d'éthyle pour donner le tétrahydropyrannyloxy-10 décène-2 oate d'éthyle d'où l'on passe à l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque trans, avec un rendement de 93 % [1].

Nous avons trouvé que pour la préparation de l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque trans la suite des réactions indiquées ci-dessous était particulièrement avantageuse :



L'hexanediol-1.6 (F 41°,8) traité par l'acide chlorhydrique aqueux [2], est transformé facilement en chloro-6 hexanol-1 ($É_6$ 93-94°) (I), qui sous l'action du dihydropyranne en présence d'une trace d'un acide fort [3] conduit avec un rendement de 98 % au tétrahydropyrannyloxy-6 chloro-1 hexane (II) ($É_{0,25}$ 107°).

Traité par le magnésium dans le tétrahydrofuranne [3] le dérivé pyrannylé (II) donne avec un rendement pratiquement quantitatif le chlorure de tétrahydropyrannyloxy-6 hexylmagnésium (III). Par action de ce dérivé magnésien (III) sur le γ-bromocrotonate d'éthyle en excès (IV), préparé selon Ziegler [4] par bromuration du crotonate d'éthyle à l'aide du N-bromosuccinimide, on obtient le tétrahydropyrannyloxy-10 décène-2 oate d'éthyle (V) brut avec un rendement de 93 % par rapport au dérivé pyrannylé (II) mis en œuvre.

Une orientation différente de cette réaction avait été observée par S. Ratney et J. English Jr. [5] qui avaient obtenu, par action du bromure de phényl-magnésium sur les esters γ-bromocrotoniques, des dérivés cyclopropaniques.

Le tétrahydropyrannyloxy-10 décène-2 oate d'éthyle (V) traité par le méthanol, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, permet d'obtenir l'hydroxy-ester correspondant; cet hydroxy-ester n'est pas isolé mais transformé en sel de sodium de l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque par action d'une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium.

Après élimination de la fraction insaponifiable, l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque trans (VI) est régénéré par acidification, puis extrait à l'éther. Le rendement en acide brut est de 70 % par rapport au tétrahydropyrannyloxy-6 chloro-1 hexane (II).

La purification de l'acide brut s'effectue :

— soit par précipitation à l'état de l'hydroxy-10 décène-2 oate d'argent [action du nitrate d'argent sur le sel de sodium de (VI)] et élimination des impuretés solubles;

— soit par action du chlorure de calcium sur le sel de sodium de (VI) et élimination des impuretés insolubles.

Après régénération de l'acide on obtient, par extraction à l'éther, un produit cristallisant facilement et qui, par recristallisation dans un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (50/50) conduit à l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque trans pur, F 64-65° [litt. F 64-65° [6]].

Le rendement est de 20 % par rapport à l'acide brut.

(*) Séance du 21 avril 1965.

[1] Brevet français 1.322.911, Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc. Procédé de préparation de l'acide hydroxy-10 décène-2 oïque trans.

[2] COLEMAN et BYWATER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1821.

[3] C. CRISAN, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 436-474.

[4] ZIEGLER, *Ann. Chem.*, 551, 1942, p. 80.

[5] R. S. RATNEY et J. ENGLISH, *Journal of Organic Chemistry*, 1960, p. 2213.

[6] G. I. FRAY, R. H. JAEGER et Sir ROBERT ROBINSON, *Tetrahedron Letters*, n° 4, 1960, p. 15-17.

(*Société Rhône-Poulenc,*
22, *avenue Montaigne, Paris,* 8e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide heptacontane-dioïque normal.* Note (*) de M. **Claude Wakselman**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une synthèse du diacide normal en C_{70} a été réalisée par une méthode de récurrence déjà connue : condensation bilatérale d'un chlorure de diacide avec un amino-1 cyclène, hydrolyse en bis-β-dicétone, coupure acide et réduction. Le mécanisme probable de la réaction a été étayé par spectrographie de masse.

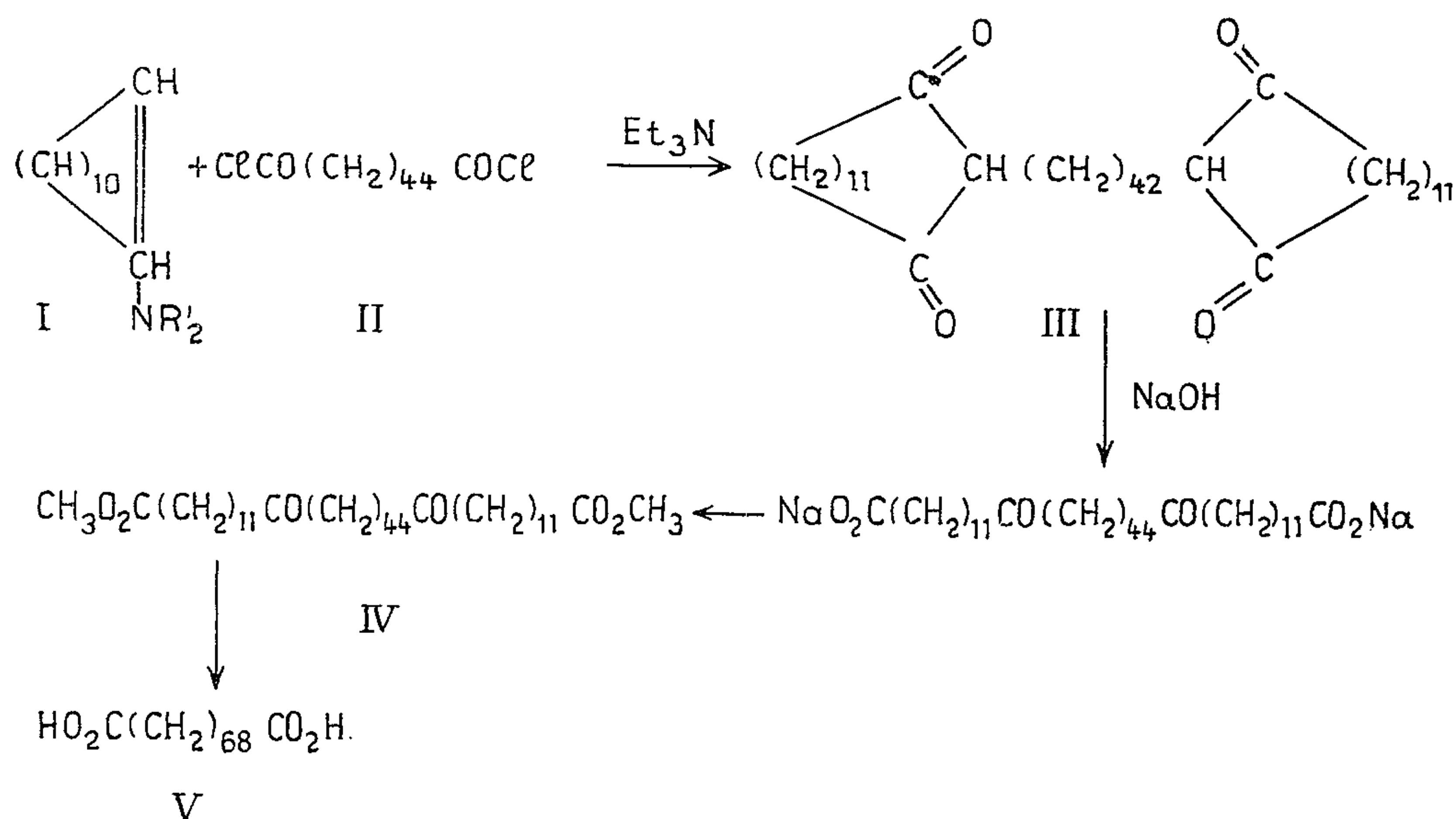
Par acylation des énamines cycliques (I) suivie d'hydrolyse, on peut obtenir des β-dicétones, dont la coupure par la soude forme un sel d'acide cétonique (XI). Sa réduction aboutit à un acide à chaîne allongée ([1]). Hünig et Lücke ([2]) ont appliqué cette méthode aux diacides en C_m, par condensation bilatérale avec l'énamine de la cyclohexanone, ce qui forme un nouveau diacide en C_{m+12}. Buysch a utilisé la cyclododécanone avec obtention de diacides en C_{m+24} ([3]). Ces réactions constituent une méthode de récurrence qui a permis à Buysch de préparer le diacide en C_{56}.

Nous avons essayé de pousser cette réaction plus loin, en ajoutant aux étapes de Hünig ($C_{10} \rightarrow C_{22}$) et de Buysch ($C_{22} \rightarrow C_{46}$) une troisième ($C_{46} \rightarrow C_{70}$). Nous avons effectivement réussi à obtenir l'acide heptacontane dioïque (V).

La technique a été modifiée sur un point. L'utilisation de la montmorillonite, considérée comme nécessaire pour l'obtention du morpholino-1-cyclododécène (I) ([3]) s'est révélée inutile. L'acide *p*-toluène sulfonique a permis d'obtenir le même résultat.

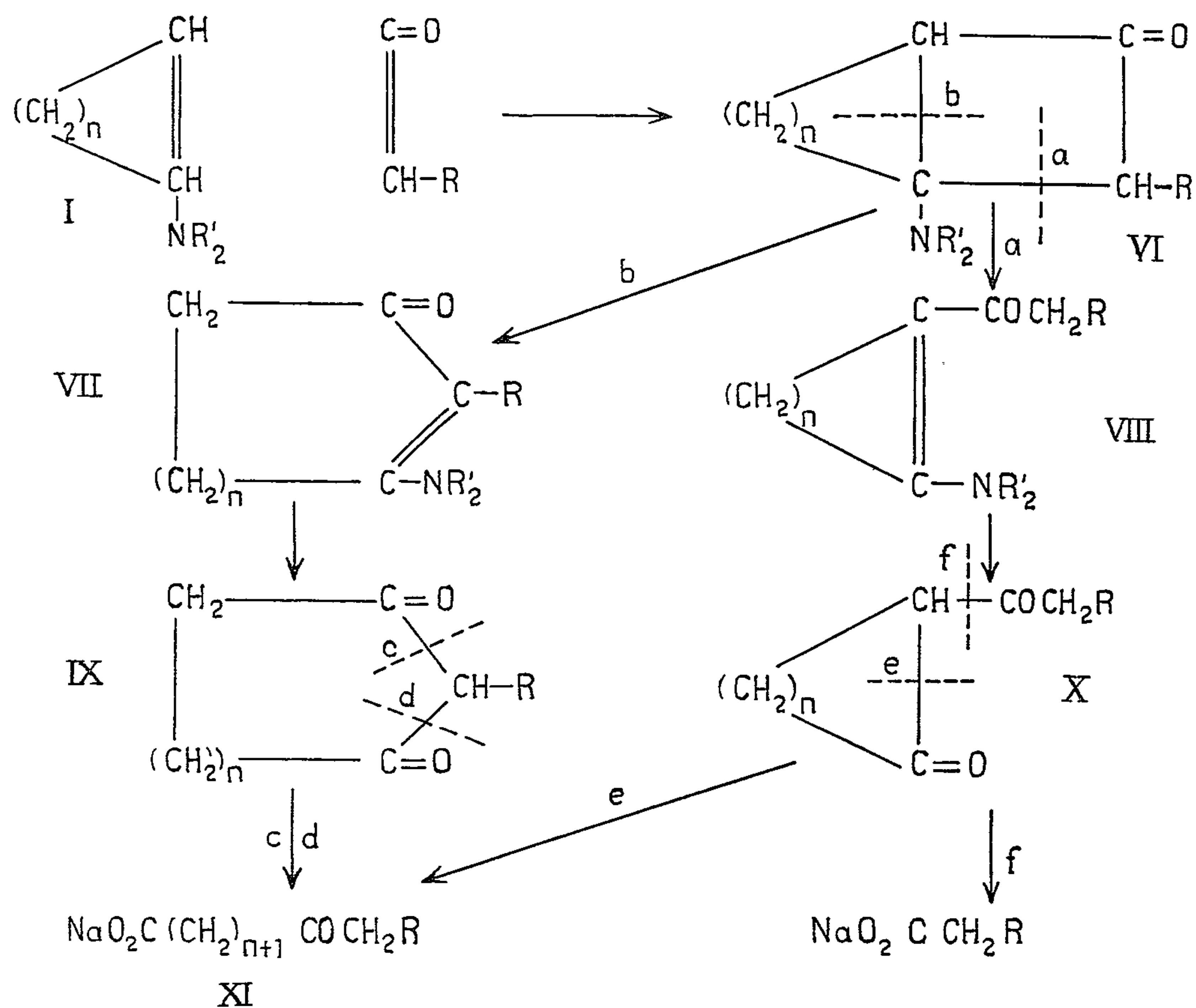
L'acide hexatétracontanedioïque a été transformé en chlorure d'acide (II) par action du chlorure de thionyle. Il a été utilisé sans purification. Sa faible solubilité nous a obligé à augmenter la dilution par le chloroforme et à élever la température jusqu'à 50°C. La tétracétone (III) obtenue avec un faible rendement est difficilement purifiable par recristallisation dans la diéthylcétone ou le dioxanne. L'ouverture par la soude de (III), suivie d'une acidification en milieu acétique puis d'une estérification par le mélange méthanol benzène conduit au dicéto-13, 58-heptacontanedioate de méthyle (IV), qu'on purifie par chromatographie sur florisil à 60°C. Il est élué par un mélange toluène-acétate d'éthyle (95-5) et recristallisé en milieu benzène-méthanol. F 102-104°. Par réduction selon une modification de la réaction de Wolff-Kishner ([4]) on obtient l'acide heptacontanedioïque (V).

Le composé obtenu semble être le diacide le plus long qui ait jamais été préparé. Parmi les chaînes plus longues que C_{70} il semble qu'on ne connaisse que quelques hydrocarbures saturés et une seule dicétone ([5]).



Voici les propriétés de notre composé :

Acide libre : F 123-124° après cristallisation dans le dioxanne. Sa solubilité, extrêmement faible à froid, ne devient sensible qu'à 60°C environ.



Analyse : $C_{70}H_{138}O_4$, calculé %, C, 80,54; H 13,33; trouvé %, C, 80,39; H, 13,24.

Ester méthylique F 110-111°.

Un mécanisme a été proposé pour cette condensation par Opitz ([6]). Le chlorure d'acide est transformé par l'amine utilisée en cétène, qui forme un composé cyclobutanique (VI), souvent isolable, ce qui a été confirmé par Hasek et Martin ([7]). Ce petit cycle est susceptible de subir une rupture suivant deux directions *a* et *b*. La rupture *a* conduit à un aminocyclène acylé (VIII). C'est ce qu'on suppose généralement pour la cyclohexanone, et qui avait été admis également pour la cyclododécanone ([3]). Il y a cependant des raisons d'admettre que dans ce grand cycle la coupure se fait, au moins de façon prépondérante suivant *b* ([8]) et forme un cycle élargi (VII). Il en dérive respectivement les β-dicétones (IX) et (X).

Nous apportons un argument nouveau à cette façon de voir. Dans l'exemple de la condensation du chlorure du diacide en C_{22} avec le morpholino 1-cyclododécène on obtient une tétracétone $C_{46}H_{82}O_4$ déjà décrite par Buysch. Nous l'avons soumise à la spectrographie de masse ([9]). Outre le pic parent, de masse 698, on observe un pic à 475 qui domine tous les autres et indique ainsi une coupure particulièrement facile, formant un groupement relativement stable. La différence 698-475, c'est-à-dire le fragment neutre, correspond à $C_{14}H_{23}O_2$. Cette fragmentation s'explique par une rupture en α du cycle à 14 carbones dans la structure (III); elle est peu probable avec une telle intensité dans la structure (XII).

$(CH_2)_{11}$ [C=O, C=O] $CH-(CH_2)_{18}$ | CH [C=O, C=O] $(CH_2)_{11}$ — III

[C=O] $(CH_2)_{10}$ $CH\ COCH_2(CH_2)_{18}$ | CH_2COCH [C=O] $(CH_2)_{10}$ — XII

Dans le cycle agrandi du type (IX) issu de *b*, la coupure par la soude se fait sans ambiguïté (les ouvertures *c* et *d* aboutissant au même produit) tandis que dans le cycle du type X la possibilité de rupture selon *f*, redonnant l'acide de départ, ne rend pas compte des excellents rendements observés.

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) S. Hünig, E. Benzing et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2833 et 91, 1958, p. 129.

([2]) S. Hünig et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 652; *Organic syntheses*, 43, 1963, p. 34.

([3]) H. J. Buysch, *Inaugural Dissertation*, Würzburg, 1963.

([4]) W. Nagata et H. Itazaki, *Chem. and Ind.*, 1964, p. 1194.

([5]) R. R. Reinhardt, *Dissertation Abstracts*, n° 6, 1962, p. 2200.

([6]) G. Opitz, M. Kleemann et F. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 32.

([7]) R. H. Hasek et J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1468.

([8]) S. Hünig, Communication personnelle.

([9]) Le spectre de masse a été effectué au Laboratoire des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette par M. Das.

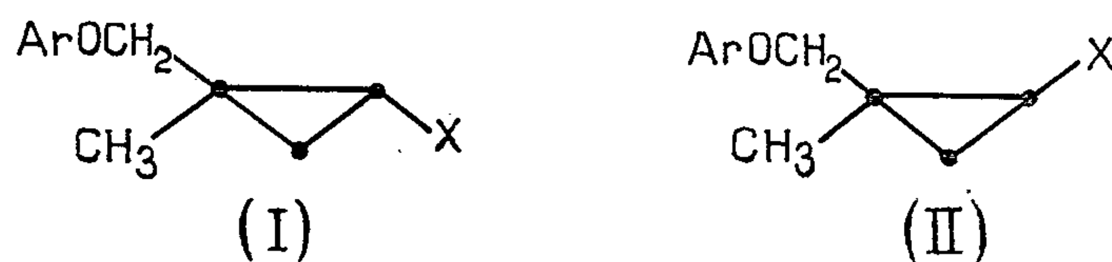
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Identification de cyclopropanes stéréoisomères gem-disubstitués par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et Mlle **Tekla Strzalko**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les stéréoisomères *cis* et *trans* des cyclopropanes disubstitués en -1.2 sont aisément différenciés en résonance magnétique nucléaire grâce aux constantes de couplage $J_{cis} > J_{trans}$ des protons cyclopropaniques H_A et H_B [1].



Lors d'un travail récent [2], nous avons dû identifier des couples de stéréoisomères de type (I) et (II), X étant une fonction attractrice d'électrons : il ne nous était pas possible d'attribuer ainsi les configurations.



On sait que l'environnement d'un proton influe notablement sur son déplacement chimique : en série stéroïde notamment, l'action à longue distance d'un CN respectivement en position 16 ou en 5 sur les protons méthyliques en 18 ou 19 a été signalée [3]. Les méthyles des acides carboxyliques α-éthyléniques β-méthylés, de leurs esters ou de leurs nitriles résonnent à un champ plus bas si le méthyle et la fonction attractrice d'électrons sont en position *cis* que s'ils sont en *trans* [[4], [5]]. Les protons méthyliques des phényl-1 méthyl-2 cyclopropanes *cis* sont plus blindés que ceux de l'isomère *trans* [6]. Ces effets ont été attribués à l'anisotropie des substituants : celui du noyau aromatique est inverse de celui du carbonyle.

Dans le cas des composés que nous avons étudiés [(I) et (II)], nous avons toujours remarqué :

— que les protons méthyliques *cis* de X (CN, $CONH_2$, COOH, $COOCH_3$) (I) résonnent à un champ plus bas que ceux de l'autre isomère (II). Dans le deutérochloroforme, la différence de déplacement chimique entre les deux formes est quelquefois peu importante.

Elle est toujours plus grande dans la pyridine : cette constatation est analogue à celle faite par Wiley ([4]) pour les acides α-éthyléniques β-méthylés;

TABLEAU I.

X.	Ar.	Isomère.	Solvant.	$\delta(CH_3)$.	$\delta(CH_2)$.
CN........	C_6H_5	(I)	$CDCl_3$	1,48	3,88 (*)
		(II)	»	1,30	4,02
$CONH_2$.....	C_6H_5	(I)	»	1,43	3,78 (*)
			Pyridine	1,61	3,80 (*)
		(II)	$CDCl_3$	1,33	4,12
			Pyridine	1,33	4,44 (*)
	$Cl-\varphi(CH_3)-$	(I)	$CDCl_3$	1,35	3,76 (*)
			Pyridine	1,55	3,72 (*)
		(II)	$CDCl_3$	1,37	4,13
			Pyridine	1,26	4,30 (*)
COOH.....	C_6H_5	(I)	$CDCl_3$	1,42	3,78
			Pyridine	1,56	3,78 (*)
		(II)	$CDCl_3$	1,37	4,12
			Pyridine	1,28	4,37
$COOCH_3$...	C_6H_5	(I)	$CDCl_3$	1,35	3,78
			Pyridine	1,44	3,80
		(II)	$CDCl_3$	1,35	4,08
			Pyridine	1,27	4,23

(*) Centre de gravité d'un système AB.

	solvant	δCH_3
COOH, CH_3 / COOH	pyridine	1,82
COOH, CH_3 / COOH	pyridine	1,53
$COOCH_3$, CH_3 / $COOCH_3$	$CDCl_3$ pyridine	1,40 1,45
$COOCH_3$, CH_3 / $COOCH_3$	$CDCl_3$ pyridine	1,39 1,33

— que les protons méthyléniques subissent le même effet : ceux des composés (II) résonnent à champ plus bas que ceux des composés (I).

La différence de déplacement chimique entre les deux formes est supérieure à celle des méthyles et l'effet solvant est semblable.

Si l'on construit un modèle géométrique de ces cyclopropanes tel que l'ont proposé Pavia (7) ou Closs et Moss (6), on voit que, pour chaque valeur de X, les protons méthyliques ou méthyléniques *cis* de X se trouvent dans la région qui correspond au déblindage dû à la double liaison pour $CONH_2$, COOH, $COOCH_3$ et à la triple liaison pour CN.

Nous portons dans le tableau I les $\delta.10^{-6}$ des méthyles et des méthylènes des divers composés examinés. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 à 60 Mc. Ils sont exprimés par rapport au T. M. S. pris comme étalon interne.

Le même type de constatation a également été fait sur les spectres de résonance magnétique nucléaire des acides *cis* et *trans* méthyl-1 cyclopropane dicarboxyliques-1.2 et leurs esters méthyliques.

En conclusion : le déplacement chimique des protons méthyliques ou méthyléniques d'un cyclopropane gem dialcoylé en 2, porteur en position 1 d'une fonction à anisotropie magnétique permet d'en déterminer la configuration et éventuellement de doser chaque stéréoisomère dans un mélange.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) D. J. Patel, M. E. H. Howden et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3218; J. D. Graham et M. T. Rogers, *Ibid.*, 84, 1962, p. 2249; H. M. Hutton et T. Schaefer, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 875; 41, 1963, p. 684, 1623 et 2429; T. Shono, T. Morikawa, A. Oku et R. Oda, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 791; U. Schöllkopf et coll., *Ber.*, 96, 1963, p. 2266; 97, 1964, p. 636 et 1527.

(2) J. Cheymol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne et T. Strzalko, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4219.

(3) J. C. Jacquesy, J. M. Lehn et J. Levisalles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2444; A. D. Cross et I. T. Harrisson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3223; R. E. Schaub, H. M. Kissman et M. J. Weiss, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2775; J. C. Jacquesy, R. Jacquesy, J. Levisalles, J. P. Pete et H. Rudler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2224.

(4) R. H. Wiley et coll., *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4285; 27, 1962, p. 1535; 28, 1963, p. 3408; 29, 1964, p. 2986.

(5) G. S. Reddy, J. H. Goldstein et L. Mandell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1300; S. Bory, M. Fetizon, P. Laszlo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2310; H. Kasiwagi et J. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 405; L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1962, p. 120-121; D. E. Jones et coll., *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2349; R. Vessière et coll., *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 597 et 1428.

(6) G. L. Closs, R. A. Moss et J. J. Coyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4985; G. L. Closs et R. A. Moss, *Ibid.*, 86, 1964, p. 4042.

(7) A. A. Pavia, *Thèse de Sciences*, Montpellier, 1964.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S., 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par les métaux alcalins en milieu hexaméthylphosphoramide.* Note de MM. **Henri Normant** et **Marc Larchevêque**, présentée par M. Marcel Delépine.

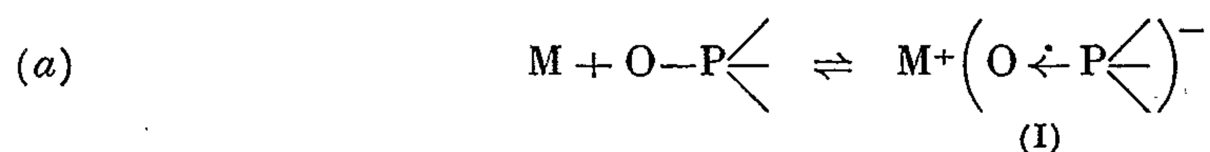
L'hexaméthylphosphoramide, solvant aprotonique, donne avec les métaux alcalins des solutions bleues. Celles-ci permettent de réduire divers systèmes insaturés.

Les métaux alcalins, dissous dans NH_3 liquide, réduisent l'acétylène [Moissan ([1])] et les alcynes [Lebeau et Picon ([2])]. Cette méthode, très féconde, a été généralisée par divers auteurs, notamment par Birch ([3]).

Nous avons déjà signalé ([4]) que l'hexaméthylphosphoramide [H M P T ou hexamétapol $O \leftarrow P\,(NMe_2)_3$] donne avec les métaux alcalins des solutions bleues, paramagnétiques, et que ces solutions permettent diverses métallations et réductions ([5]). Une publication récente, annonçant des recherches dans ce sens ([6]), nous amène à faire connaître nos premiers résultats.

Comme l'ammoniac, les amines légères, les diamines, etc., le HMPT est un solvant accepteur d'électrons :

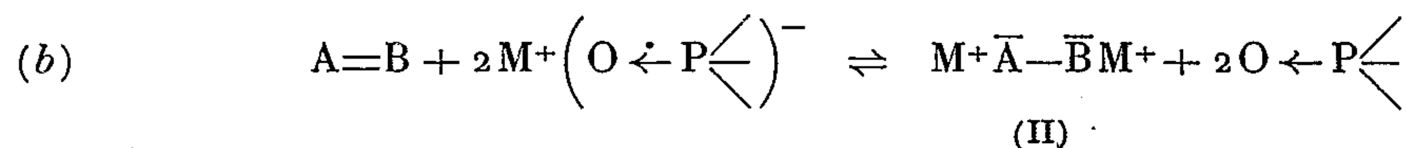
(*a*)



M : métal alcalin (Li, Na, K).

Le transfert des électrons à partir de l'ion-radical (I) au système insaturé $A = B$, engendre un dianion (II) en reformant l'accepteur; celui-ci peut, théoriquement, agir en quantité catalytique :

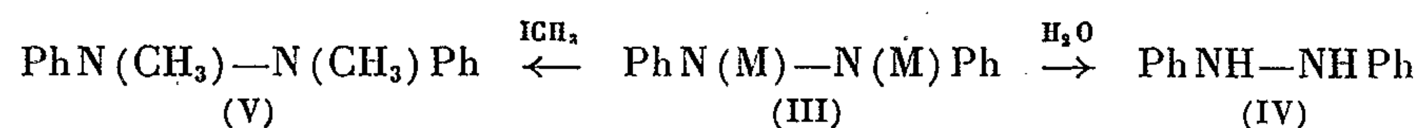
(*b*)



En milieu HMPT, solvant aprotonique, on s'arrête au stade (*b*) contrairement à ce qui a lieu avec les composés $-NH_2$.

Le dianion (II) peut recevoir diverses applications; il peut, en particulier, être protoné par addition d'un solvant protonique (eau, alcool, etc.).

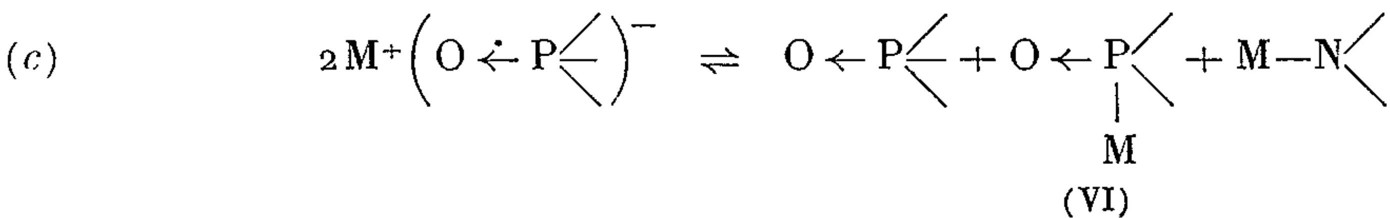
En agitant le métal M avec de l'azobenzène en présence de HMPT, on obtient (III); hydrolysé en di-Ph. 1.2-hydrazine (IV), alcoylé par ICH_3 en (V), (F 129-130°).



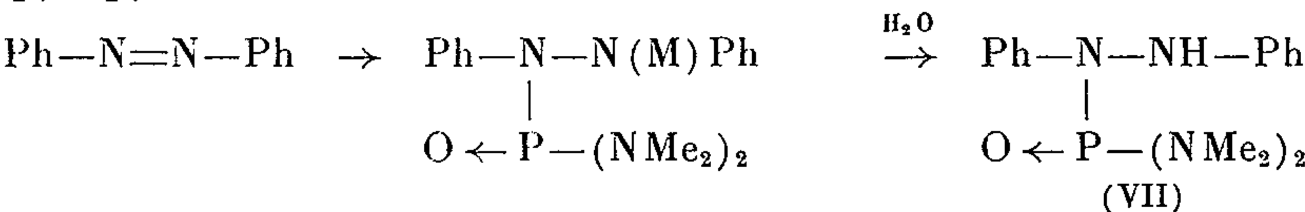
(V) : Rdt 75 % avec M = Li; $É_{0,7}$ 140; n_D^{26} 1,6096.

L'instabilité des ions-radicaux (I) est d'autant plus grande que le métal est plus électropositif.

Ils se détruisent, en l'absence du système insaturé A = B, selon



L'addition d'azobenzène à une solution vieillie du métal dans le HMPT conduit après hydrolyse, à (VII), résultant de la fixation de (VI) sur la liaison —N=N—



(VII) $C_{16}H_{23}ON_4P$: Rdt 80 % avec K; F 240° (acétate d'éthyle).

Analyse : calculé %, C 60,4; H 7,3; N 17,6; P 10,2; trouvé %, C 60,3; H 7,2; N 17,7; P 10,0.

L'influence du HMPT est indiquée dans le tableau I.

TABLEAU I.

Azobenzène.	Métal (0,1 at-g).	Mole HMPT.	Rdt % en (IV).
0,05 mole	Li	0,05	80
	Na	0,05	85
	K	0,05	90
	Li	0,02	93
	Li	0,01	96
	Li	0	50

TABLEAU II.

N°	Composé insaturé (0,1 mole).	Métal (0,2 at-g).	Produit obtenus.	Rdt %
1.......	Ph—CH=N—But	K	Ph—CH_2—NH—But	70
2.......	»	Li	»	65
3.......	C_6H_{11}—N=CH—iso-Pr	Li	C_6H_{11}—NH—CH_2—iso-Pr	50
4.......	Ph_2C=N—NH—Ph	»	Ph_2C=NH	33
			+ Ph—NH_2	33
5.......	(C_6H_{13})(CH_3)C=N—NH—Ph	»	(C_6H_{13})(CH_3)CH—NH—NH—Ph	60
			+ Ph—NH_2	8
6.......	Ph_2C=N—OH	»	Ph_2C=NH	50
			+ Ph—CH=N—Ph	10
7.......	(C_5H_{10}) C=N—OH	»	(C_5H_{10}) CH—NH_2	25
8.......	Ph_2C=O	Na (0,1)	Ph_2C(OH) C(OH) Ph_2	35
9.......	»	K (0,2)	Ph_2CHOH	60
10.......	Naphtalène	K	Dihydronapht-1.4 + 1.2 + polymères	50
11.......	Anisole	Li	Dihydro-1.3 anisole	40

Remarques : (3) diluant THF + ter. butanol; (6) % évalués par chromatographie sur plaque du mélange des 2.4-DNPH obtenues par hydrolyse acide. Des transpositions de ce genre n'ont été signalées que pour les aldoximes, par les magnésiens ([7]) et par Na dans NH_3 liquide ([8]); (11) transformé par hydrolyse acide en cyclohexène.2-one; 2-4-DNPH rouge, F 163°.

Comme solvant diluant on a utilisé, en général, le THF. Le métal alcalin peut également réduire (IV) en aniline (Rdt 75 % avec Li).

Divers systèmes insaturés (tableau II) ont été réduits selon cette méthode.

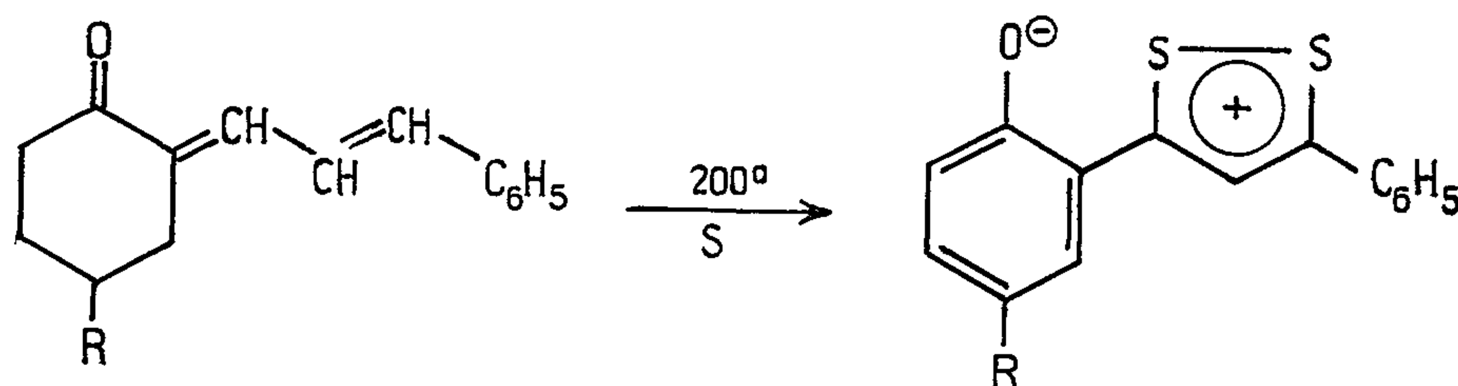
(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 911.
(2) P. Lebeau et M. Picon, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 137.
(3) A. J. Birch, *Quart. Rev.*, 4, 1950, p. 69 et 17, 1958, p. 17.
(4) Th. Cuvigny, J. Normant et H. Normant, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3503.
(5) H. Normant, Th. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) G. Fraenkel, S. H. Ellis et D. T. Dix, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1406.
(7) P. Grammaticakis, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 716.
(8) E. Pfeil et H. Barth, *Annalen*, 593, 1955, p. 81.

(*Laboratoire de Synthèse organique*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfuration de cinnamylidène-2 cyclohexanones diversement substituées.* Note (*) de MM. **Raoul Pinel**, **Yves Mollier** et **Noël Lozac'h**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du soufre vers 200° sur des cinnamylidène-2 cyclohexanones fournit des (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolates. La structure de ces composés a été établie par synthèse ainsi qu'au moyen de méthodes spectroscopiques.

La sulfuration des composés carbonylés α, γ-diéthyléniques a déjà fait l'objet de quelques travaux [(1), (2)]. En particulier, G. Pfister-Guillouzo et l'un d'entre nous ont montré que dans le cas des cétones α, γ-diéthyléniques on obtenait des α-(dithiole-1.2 ylidène-3) cétones. Dans l'action du soufre vers 200° sur diverses cinnamylidène-2 cyclohexanones nous avons observé la formation de composés mésoioniques qui sont très probablement des (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolates, forme limite ionique d'une (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-6 cyclohexadiène-2.4 one, la séparation de charges étant déterminée par l'énergie de résonance du système benzénique.



(I) R = H. F 157°, Rdt 4 %.

Analyse : $C_{15}H_{10}OS_2$, calculé %, C 66,64; H 3,73; S 23,72; trouvé %, C 66,46 et 66,41; H 3,83 et 3,65; S 23,15.

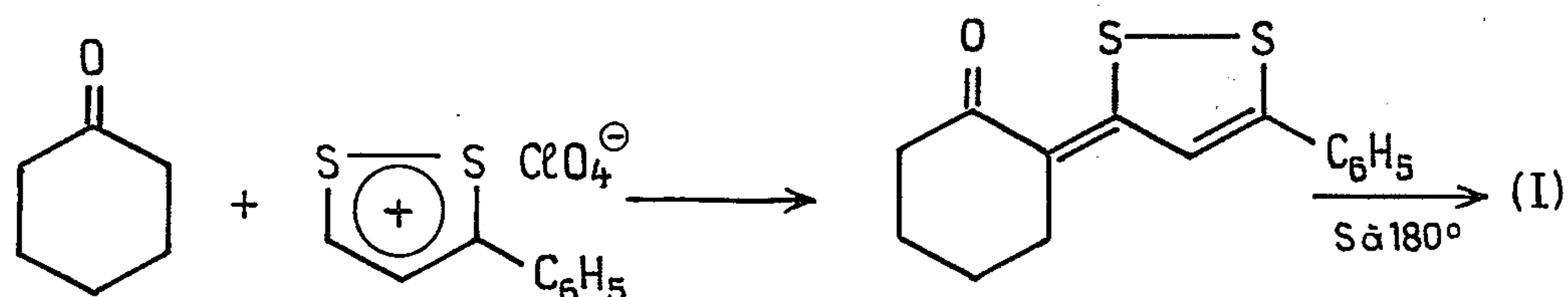
(II) R = CH_3. F 156°, Rdt 6 %.

Analyse : $C_{16}H_{12}OS_2$, calculé %, C 67,57; H 4,25; S 22,55; trouvé %, C 67,87 et 67,37; H 4,36 et 4,29; S 22,53.

Il semble que ce soit la première fois qu'on constate la formation de composés mésoioniques par sulfuration de chaînes polyéthyléniques; en effet, cette réaction donne naissance généralement à des composés thiophéniques. La structure de ces composés a été établie par synthèses. Ainsi la condensation du perchlorate de phényl-5 dithiole-1.2 ylium (3) sur la cyclohexanone dans l'alcool fournit avec un rendement de 30 % la (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 cyclohexanone, F 140°, Rdt 30 %.

Analyse : $C_{15}H_{14}OS_2$, calculé %, C 65,65; H 5,14; trouvé %, C 65,69 et 65,56; H 4,84 et 5,08.

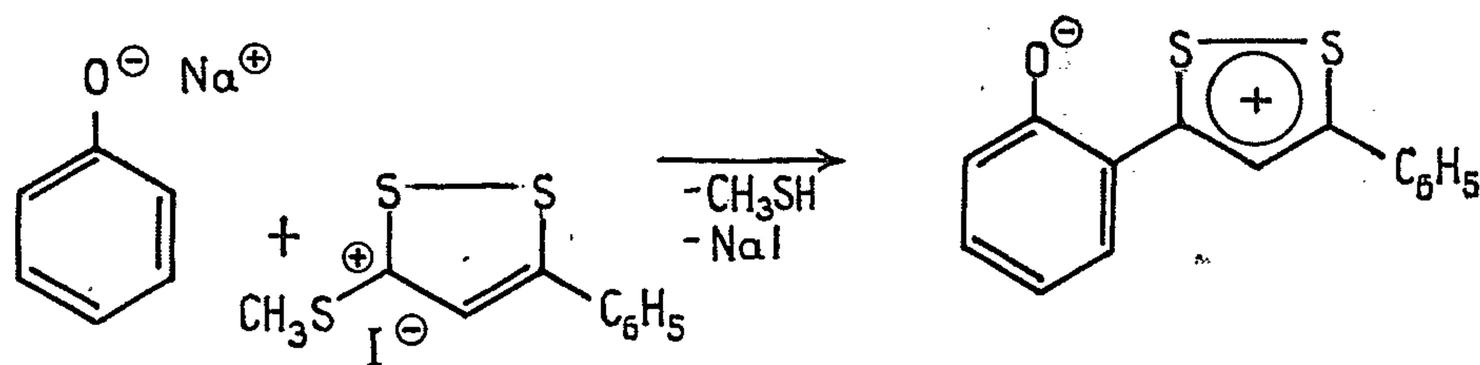
Ce composé déshydrogéné par le soufre conduit avec un rendement de 50 % au (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolate, dont le point de fusion et le spectre infrarouge sont identiques à ceux de (I).



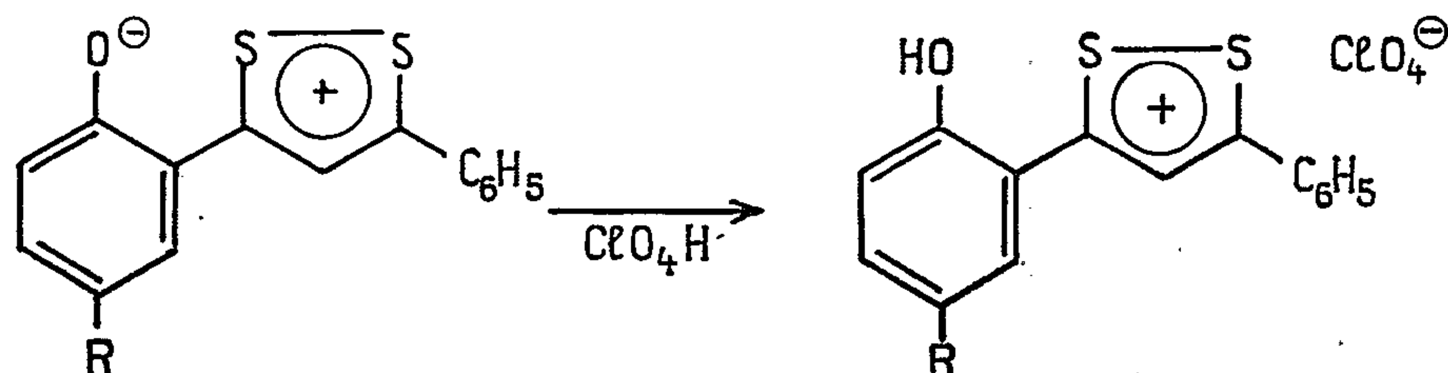
L'action du pentasulfure de phosphore sur la (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 cyclohexanone conduit au dérivé trithiapentalénique correspondant qui est le phényl-2 tétrahydro-4.5.6.7.8*a* S^{IV}-trithia-1.8.8*a* cyclopenta [*a*] indène, F 154°, Rdt 80 %.

Analyse : $C_{15}H_{14}S_3$, calculé %, C 62,02; H 4,86; trouvé %, C 61,88; H 4,91.

Nous avons également obtenu avec un faible rendement le (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolate par condensation de l'iodure de phényl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium sur le phénate de sodium en milieu alcoolique. Le composé isolé au cours de cette réaction présente bien un spectre infrarouge identique à celui de (I).



De plus, la structure des composés (I) et (II) se trouve confirmée par la formation de perchlorates, obtenus par addition d'acide perchlorique à une solution des composés (I) ou (II) dans l'acide acétique, le composé cherché précipitant par addition d'éther.



(III) R = H. F 203°.

Analyse : $C_{15}H_{11}O_5S_2Cl$, calculé %, C 48,58; H 2,99; S 17,29; trouvé %, C 48,46; H 3,13; S 16,83.

(IV) R = CH_3. F 275°.

Analyse : $C_{16}H_{13}O_5S_2Cl$, calculé %, C 49,93; H 3,40; trouvé %, C 49,89; H 3,57.

Les spectres d'absorption infrarouge des composés (I) et (II) présentent à 1603 et 1617 cm^{-1} (KBr) une forte bande d'absorption qu'on peut attribuer en majeure partie à la vibration ν_{8a} du cycle phénolique, par comparaison avec ce qu'on observe dans le cas du phénol [4] et du *p*-crésol [5]; de plus, cette bande d'absorption ne se déplace pas lorsqu'on détermine les spectres dans divers solvants (benzène, chlorure de méthylène), ce qui exclut l'attribution à un groupement carbonyle polarisé. Cette attribution est bien en accord avec la structure mésoionique que nous avons proposée. Nous observons également à 1507 cm^{-1} (I) et 1510 cm^{-1} (II) des absorptions dont la position ne dépend pas du solvant et qui peuvent être attribuées aux vibrations ν_{19a} du cycle phénolique. Le perchlorate de phényl-5 *o*-hydroxyphényl-3 dithiole-1.2 ylium présente à peu près les mêmes bandes d'absorption, légèrement déplacées, que le (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolate; ceci est analogue à ce qu'on constate en comparant le phénol et l'ion phénate en solution aqueuse [6], en particulier on retrouve à 1490 cm^{-1} (I) et 1470 cm^{-1} (III) de fortes absorptions qui sont signalées à 1475 cm^{-1} pour le phénol et l'ion phénate [6].

Le spectre de R. M. N. du (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolate présente un multiplet à 7-7,6.10^{-6} dû aux protons aromatiques et un singulet à 8,2.10^{-6} dû au proton dithiolique. On observe un résultat analogue avec le méthyl-4 (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolate qui de plus présente un singulet à 2,24.10^{-6} dû aux trois protons du méthyle en para de la fonction phénol. Les déplacements chimiques observés montrent que les cycles carbonés sont aromatiques, ce qui exclut une structure du type dithiolylidène-cyclohexadiénone; en effet, les déplacements chimiques de protons appartenant à un système quinonique sont de l'ordre de 6,5.10^{-6} [7]. Nous remarquerons également l'analogie des déplacements chimiques, mesurés en solution dans le diméthyl-sulfoxyde, pour le proton dithiolique du perchlorate de phényl-5 dithiole-1.2 ylium et du (phényl-5 dithiole-1.2 ylénio-3)-2 phénolate; cette analogie confirme bien la présence d'un cycle dithiole-1.2 ylium dans le composé obtenu par sulfuration de la cinnamylidène-2 cyclohexanone.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1171.
(2) G. PFISTER-GUILLOUZO et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 153.
(3) E. KLINGSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.
(4) A. R. KATRITZKY et J. M. LAGOWSKI, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4155.
(5) C. GARRIGOU-LAGRANGE, *Thèse*, Bordeaux, 1962.
(6) F. S. PARKER et D. M. KIRSCHENBAUM, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1342.
(7) J. B. STOTHERS dans *Technique of organic chemistry* (*Interscience*, 11, 1963, p. 228).

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Caen, Calvados.*)

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Sur la position tectonique du Trias moyen de la région toulonnaise.* Note (*) de M. **Jean-Paul Caron**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'établissement d'une stratigraphie détaillée du Trias moyen calcaire et dolomitique de la région toulonnaise permet de mettre en évidence des séries en position normale ou renversée. Des critères paléontologiques et structuraux, corroborés par des critères de polarités, permettent de définir la succession stratigraphique normale du Muschelkalk dans la région envisagée.

Le Trias moyen affleure de façon quasi continue à la base de la série secondaire bordant au Nord la dépression périphérique des Maures, occupée par le Permien.

Les complications tectoniques dont cet étage est le siège reflètent la présence d'une discordance mécanique mise en évidence par L. Lutaud dès 1924 aux environs de Gonfaron [1] et interprétée comme une surface de décollement. Elle a été cartographiée sur la carte géologique de Toulon au 1/80 000 dans une zone comprise entre Cuers et Carnoules. Ce dispositif tectonique n'a pas été signalé dans la partie occidentale de la dépression permienne. Aux abords de Toulon, un grand nombre de carrières ouvertes dans les calcaires et dolomies du Trias moyen ont permis d'effectuer des observations détaillées, conduisant à préciser la position tectonique du Muschelkalk.

Le Muschelkalk calcaréo-dolomitique est constitué, dans cette région, par la succession de quatre formations lithologiques se présentant stratigraphiquement dans l'ordre suivant :

1. Calcaire dolomitique compact, gris clair, mal stratifié, azoïque.
2. Alternance de bancs de calcaire coquillier plus ou moins compact, jaune clair ou gris fumée, et de niveaux de calcaires noduleux fossilifères. Localement, s'intercalent quelques horizons marneux.
3. Alternance de calcaire compact gris bleu ou gris fumée à « vermiculations », contenant de fines passées de calcarénite et de petits bancs de calcaire argileux jaune friable.
4. Calcaire dolomitique gris clair, azoïque, semblable à celui de la formation 1.

De ces quatre formations, seules les formations 2 et 3, contenant *Coenothyris vulgaris* Schloth. et *Encrinus liliiformis* Lam., peuvent être attribuées au Muschelkalk supérieur. Haug [2], puis Corroy et Denizot [3] ont parallélisé, dans la région toulonnaise, les calcaires dolomitiques azoïques situés *sous* ces calcaires avec les faciès lorrains du Muschelkalk inférieur ou Wellenkalk, et partiellement avec le groupe de l'Anhydrite. Les calcaires dolomitiques de même type, *superposés* aux calcaires appartenaient alors, pour ces auteurs, à la Lettenkohle.

En fait, cette série stratigraphique du Muschelkalk s'observe, intégralement ou en partie selon les conditions d'affleurement, fréquemment redressée à la verticale. Une telle disposition est visible, par exemple, dans la carrière ouverte à 2 km à l'Est d'Ollioules ([4]), dans celle exploitée sur le flanc Est de la hauteur Dumonceau, à l'Ouest de Toulon ([5]), ou encore dans le groupe de carrière de Lagoubran, près de la Seyne ([6]).

Lorsque les séries du Muschelkalk sont horizontales ou peu inclinées, elles se présentent dans des positions tectoniques différentes. Le tableau I indique les secteurs où la formation 1 se trouve à la base, suivie des formations 2, 3 et 4 vers le sommet. Le tableau II localise les coupes où cette succession s'observe dans l'ordre strictement inverse.

TABLEAU I.

	Toulon (versant sud du Faron).	La Farlède.		Hyères (Versant nord du mont des Oiseaux).	Cuers.
Formations.	Carrière Bruno. $x = 894,350$. $y = 99,250$.	Carrière des Grands. $x = 900,280$. $y = 103,140$.	Carrière des Guiols. $x = 900,750$. $y = 103,620$.	Carrière Verdino. $x = 907,620$. $y = 95,860$.	Carrière de la Pouverine. $x = 903,620$. $y = 193,860$.
4.....	15 à 20 m	7,50 m au moins	8,60 m au moins	3 à 4 m	10 à 12 m
3.....	13,20 m	14 m	15,40 m environ	18,60 m	10,45 m
2.....	14 m au moins	15 m	15 m au moins	18,60 m au moins	16,55 m au moins
1.....	?	5,50 m au moins	?	?	?

TABLEAU II.

	Toulon (versant sud du Faron, Corniche du Faron).			Toulon (secteur ouest).	La Valette
Formations.	Carrière Dutto. $x = 894,430$. $y = 99,070$.	Carrière dans la propriété n° 185. $x = 894,550$. $y = 99,240$.	Carrière sous la maison n° 185. $x = 894,625$. $y = 99,200$.	Tranchée de la voie ferrée sous le pont de l'Escaillon. $x = 889,140$. $y = 98,320$.	Carrière Baudouvin $x = 896,260$. $y = 100,880$.
1.....	2,20 m au moins	?	3,50 m au moins	20 m au moins	3 m au moins
2.....	23,14 m	3 m au moins	13,30 m	15 m	10 m
3.....	0,57 m au moins	6,90 m au moins	?	15 m	15 m au moins
4.....	?	?	?	?	?

Le fait nouveau que constitue la présence de séries normales et de séries renversées localisées au seul niveau du Trias moyen, n'a pu être établi antérieurement en raison principalement :

— de l'absence de stratigraphie détaillée du Muschelkalk dans la région étudiée;

— de la remarquable similitude des formations calcaréo-dolomitiques azoïques 1 et 4, localement cargneulisées;

— de la rareté et de l'imprécision des observations concernant la nature du contact du Muschelkalk avec le Trias inférieur, et de la difficulté d'interprétation résultant des phénomènes tectoniques affectant ces horizons.

Pour établir quelles étaient les séries en position stratigraphique normale et celles tectoniquement renversées, nous avons été amenés, après avoir déterminé les quatre formations lithologiques, à définir les critères suivants :

1° *Critère paléontologique.* — Les passées de calcarénites de la formation 3 ont livré deux gisements de *Myophoria goldfussi* Alb. aux environs de Cuers et d'Hyères. Ce fossile caractérise le Muschelkalk terminal et la Lettenkohle de Lorraine.

2° *Critère tectonique.* — La seule structure observable dans le secteur est constituée par la voûte anticlinale du pont des Marlets ([7]), déjà décrite par Haug ([2]) et rattachée par C. Gouvernet ([8]) à l'anticlinal de Baudouvin. On observe, de la charnière vers la périphérie, les formations 2, 3 et 4, enveloppées au Nord par un mince liseré de Keuper.

3° *Critères de polarités.* — Certains lits marneux contiennent des tests de *Coenothyris vulgaris* Scholth dont le foramen est tourné vers le bas de la couche. Cette position de vie des Térébratules, signalées notamment par Shrock ([9]), a été confirmée par des observations récentes effectuées sur *Terebratula vitrea* ([10]).

Ce mode de gisement des Brachiopodes s'observe notamment dans les carrières de Cuers et d'Hyères (tableau I), tandis que dans les séries localisées dans le tableau II, ces fossiles présentent le foramen tourné vers le haut de la couche.

D'autre part, des tests de Lamellibranches suffisamment grands pour ne pas être roulés ou fragmentés par les courants sous-marins montrent, à leur surface supérieure, libre, des encroûtements de Foraminifères.

Cette particularité s'observe dans les séries du tableau I, la disposition inverse dans celles du tableau II.

L'ensemble de ces critères, tous concordants, permet donc de définir la position tectonique du Muschelkalk calcaréo-dolomitique de la région étudiée. *Les séries normales sont celles présentant à la base les formations* 1, *à laquelle succèdent les formations* 2, 3 *et* 4.

Ces observations ont un certain nombre de conséquences :

1° La discordance mécanique intéresse la partie occidentale de la bordure de la dépression permienne, et notamment le secteur triasique situé au Sud du Faron. *Le Muschelkalk qui affleure au-dessus du Trias inférieur gréseux est en position renversée*, celui situé plus au Nord, visible par exemple dans la carrière Bruno, est en *position normale.*

2° La cartographie détaillée de ces deux unités permet de mettre en évidence une structure anticlinale à flanc sud renversé. Un accident dans le plan axial supprimant une partie du noyau, met en contact le flanc normal avec le flanc inverse.

Cette structure, localement écailleuse, se poursuit sur le versant sud et est du Faron, jusqu'aux environs de la Valette. Une structure semblable

s'observe dans le secteur de Baudouvin, le flanc renversé se situant à la base de la colline cotée 247,1, tandis que la série normale s'observe plus haut.

3° Ces observations conduisent à modifier les corrélations stratigraphiques effectuées par Theobald ([11]), entre le Muschelkalk renversé de la corniche du Faron et le Trias moyen de Lorraine.

4° Le sens de déversement des plis confirme le sens de translation de la couverture sédimentaire vers le Sud, opinion développée par C. Gouvernet ([8]) dans son étude de la structure des chaînons nord toulonnais.

(*) Séance du 3 mai 1965.
([1]) L. Lutaud, *Rev. ann. Georg.*, 12, 1924, p. 1-171.
([2]) E. Haug, *Mem. Carte Geol. France*, 1, B, 1925, p. 1-304.
([3]) G. Corroy et G. Denizot.
([4]) $x = 887,100$; $y = 98,880$.
([5]) $x = 889,080$; $y = 98,860$.
([6]) $x = 889,200$; $y = 97,540$.
([7]) $x = 889,620$; $y = 102,560$.
([8]) C. Gouvernet, *Thèse*, Paris, 1955 et *Mem. Carte géol. Fr.*, 1963, p. 1-144.
([9]) R. R. Shrock, *Séquence in Leyered rocks*, 1948, p. 300 et 317.
([10]) Renseignements oraux communiqués par J. Picard, Station marine d'Endoume.
([11]) N. Theobald, *Publ. Univ. Sarre*, 1952, p. 31.

(Laboratoire de Géologie appliquée et S. P. C. N. III, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille.)

STRATIGRAPHIE. — *Sur les gisements à Fusulines de l'Afghanistan central.* Note (*) de MM. **Albert F. de Lapparent**, **Jacques de Lavigne**, **Jacques Blaise** et **Maurice Lys**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des calcaires à Fusulines ont été reconnus en Afghanistan par les premiers explorateurs Griesbach, Hayden, Furon. On leur attribua d'abord un âge ouralo-repmien ([1]), puis permien supérieur ([2]). D'abondantes récoltes dans ces localités, la découverte de nouveaux gisements datant du Permien inférieur et l'étude micropaléontologique effectuée par l'un d'entre nous (M. L.) vont permettre de faire progresser la connaissance du Permien à Fusulines en Afghanistan. Nous étudierons trois groupes de gisements, se situant respectivement dans l'Hindou Kouch occidental, dans l'Hazarajat oriental et dans les monts entre Kaboul et Gardez.

Deux gisements très riches ont retenu notre attention dans l'Hindou Kouch occidental : Bulola et Kwaja Gar.

Les quatre ou cinq points livrant des Fusulines dans les gorges de Bulola, au bord de la route du Nord, ont été visités par plusieurs géologues; la faune a été décrite par Furon ([1]), Thompson ([2]), Dunbar ([3]). Nous y avons récolté des matériaux abondants, d'abord en 1961 avec le regretté J. M. Freulon, puis à nouveau en 1963 et 1964. M. P. Marie, ayant examiné les premiers échantillons rapportés, concluait à un âge « guadalupien », c'est-à-dire un Permien élevé. L'étude micropaléontologique entreprise par l'un d'entre nous (M. L.) permet d'ajouter aux résultats de Thompson ([2]) les éléments suivants. Outre l'association typique de Fusulinidés : *Schwagerina furoni* Th., *Polydiexodina afghanensis* Th., *Neoschwagerina craticulifera haydeni* D. et K., *Afghanella schencki* Th.., *Yangchienia haydeni* Th., nous trouvons à Bulola : des Algues caractéristiques (*Mizzia*, *Permocalculus*) et des petits Foraminifères : *Climacammina fragilis* R., *Cl. gigas* Sul., *Glomospira vulgaris* Lip., *Globivalvulina*, *Robuloides acutus* Reichel, *Pachyphloia ovata* Lange, *Tetrataxis*, *Plectogyra*, etc., qui fournissent de précieux points de comparaison avec des coupes proches ou avec des régions différentes telles que l'Iran, la Grèce, l'U. R. S. S.

Le gisement de Kwaja Gar, situé dans une vallée au Nord de Bamian, a été découvert par Hayden, décrit par Cowper Reed et visité par Tromp. Mais les attributions stratigraphiques données par ces auteurs paraissent contradictoires ([4]). La détermination des Fusulines rapportées par nous en grande abondance d'un niveau précis de la vallée de Kwaja Gar a donné les formes suivantes : *Schwagerina furoni* Th., *Polydiexodina afghanensis* Th., *Neoschwagerina craticulifera haydeni* D. et K., *Afghanella schencki* Th., *Yangchienia haydeni* Th., *Parafusulina* sp., *Minojapanella* sp. Cette association, du même type que celle de Bulola, se complète par des Algues

(*Permocalculus*) et des petits Foraminifères : *Spiroplectammina, Climacammina, Glomospira, Lunucammina primitiva* Pot., *Tetrataxis postminima* Pot.

Le gisement de Kwaja Gar est donc à comparer à ceux de Bulola, qu'il prolonge d'ailleurs vers l'Ouest. Il appartient comme eux au Permien supérieur, zone à *Neoschwagerina.*

Dans l'Hazarajat oriental, à Tezak, nous avons rencontré une montagne culminant à 3185 m et montrant un empilement de couches régulières dont plusieurs sont bourrées de Fusulines, au point que nous l'avons nommée « Montagne aux Fusulines «. Nous y avons distingué :

a. Un niveau inférieur (bancs 1-3 de notre coupe) avec de petits Foraminifères : *Climacammina gigas* Sul., *Cl. major* Mor., *Cl. sphærica* Pot., *Globivalvulina bulloides* (Br.), *Gl. græca* Reichel, *Lunucammina gracilis* (Pot.), *Pachyphloia* sp. et des *Fusulinidæ* : *Pseudofusulina gigantea* (Deprat), *Ps. crassa* var. *padangensis* Lange.

b. Un niveau intermédiaire (bancs 4-5), calcaires oolithiques ou pisolithiques où l'on observe des Algues (*Mizzia*), des Foraminifères : *Ammodiscus, Glomospira, Hemigordius, Tetrataxis, Lunucammina caucasica* (M. M.), *Pachyphloia concinna* Pot., *P. reicheli* Loriga, mais pas de Fusulines.

c. Un niveau supérieur (bancs 6-9) où abondent les petits Foraminifères : *Tuberitina, Capidulina, Climacammina sphærica* Pot., *Globivalvulina biserialis* (C. et W.), *Lunucammina* (espèces diverses) et les Fusulines : *Polydiexodina afghanensis* Th., *Schwagerina furoni* Th., *Yangchieni haydeni* Th., *Afghanella schencki* Th., *Neoschwagerina craticulifera haydeni* D. et K. On y trouve aussi une forme de Conodonte : *Gondolella* sp.

Au-dessus, le banc 10 montre une association plus restreinte, mais avec la présence de *Minojapanella.* Les calcaires à silex du sommet (banc 11) n'ont pas livré de fossiles.

Ainsi, dans la Montagne aux Fusulines, le Permien inférieur est représenté par les bancs 1-3 : zone à *Parafusulina* (sous-zone à *Pseudofusulina ambigua*); le Permien supérieur par les bancs 6-10, zone à *Neoschwagerina.*

Nous avons rencontré les éléments des bancs 1-3, c'est-à-dire du Permien inférieur, dans quatre autres coupes de l'Hazarajat : à 8 km et à 9 km au Nord de Tezak, à Wardak et au Sud de Kajao-Tarboulak. Les associations sont parfois plus riches encore en espèces de *Globivalvulina,* avec *Gl. donbassica* Pot., de *Pachyphloia* et de Fusulines, avec *Pseudofusulina ambigua* (Deprat), rendant certaine la corrélation entre ces différents points et l'attribution au Permien inférieur.

De plus, dans les coupes relevées au Nord de Tezak, on a bien deux niveaux distincts dans le Permien inférieur. Le plus bas est à *Pseudofusulina ambigua.* Le second, séparé du premier par 120 m de marnes dans la coupe à 9 km au Nord de Tezak, correspond à la sous-zone supé-

rieure, caractérisée par l'association *Parafusulina* + *Pseudofusulina.* Cet horizon n'est pas fossilifère dans la Montagne aux Fusulines, où il serait probablement représenté par les bancs oolithiques 4-5.

Une localité différente est le col d'Altimur, sur la route de Kaboul à Gardez, où nous avons récolté un échantillon de calcaire riche en Fusulines. Malgré leur état d'altération, on y reconnaît : *Schwagerina furoni* Th., *Polydiexodina afghanensis* Th., *Neoschwagerina craticulifera haydeni* D. et K., *Afghanella* (?) et le petit Foraminifère *Pachyphloia ovata* Gall. C'est la faune de Bulola, du Permien supérieur, et cette corrélation avait déjà été reconnue par M. Kaever (communication orale).

En conclusion, l'étude attentive de ces huit gisements à Fusulines a montré en Afghanistan la présence du Permien inférieur avec deux sous-zones et du Permien supérieur avec une sous-zone, le Permien très supérieur n'ayant pas été caractérisé.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) R. Furon, *Mém. Muséum nat. Hist. nat.*, Paris, n. s., 7, n° 2, 1943.

(2) M. L. Thompson, *J. Paleont.*, 20, n° 2, 1946.

(3) *in* S. A. Popol et S. W. Tromp, *Koninkl. Nederl. Akad. Wetens. Proc.*, ser. B, 57, n° 3, 1954.

(4) G. Mennessier, *Lexique stratig. internat.*, 3, n° 9 *a*, 1961.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique,*
21, rue d'Assas, Paris, 6e
et *Laboratoire de Micropaléontologie*
de l'Institut français du Pétrole,
Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la formation en deux temps des bauxites sur mur calcaire.* Note de M. **Antoine Bonte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux théories opposées ont tenté d'expliquer la formation des bauxites sur mur calcaire.

La théorie de l'autochtonie, développée surtout par J. de Lapparent (1), faisait dériver la bauxite de l'argile éluviale, résidu de la dissolution du substratum calcaire; elle a été reprise récemment par J. G. de Weisse (2) qui a brossé un historique complet des théories proposées.

La théorie beaucoup plus ancienne de l'allochtonie a été remise en faveur par H. Erhart (3), qui considérait la bauxite comme une formation alluviale provenant du remaniement d'un manteau pédogénétique; pour lui, ce manteau renfermerait déjà les minéraux caractéristiques de la bauxite. E. Roch a discuté dans un Mémoire récent (4) les différentes hypothèses envisagées; il se rallie à la théorie d'Erhart, mais considère la bauxite comme un sédiment éolien déposé dans les cavités d'un karst préexistant (5).

J'ai proposé (6), sous le nom de théorie parautochtone, complétant un processus déjà imaginé par J. G. de Weisse [allochtonie relative d'E. Roch (7)], l'idée d'une formation mixte. Les gîtes de bauxite résulteraient de la concentration dans des bassins restreints des produits d'altération de calcaires s'étendant sur des surfaces considérables avec creusement corrélatif de poches de dissolution.

Ce mode de formation était inspiré du développement des poches de dissolution des pays de craie sous couverture perméable stratifiée, avec élaboration, au contact, d'un liséré d'argile résiduelle (8). Par la suite, l'observation des poches de dissolution sous couverture d'argile à silex *sensu lato*, permettait de mieux comprendre l'analogie avec les bauxites.

Cette analogie avait déjà été constatée par J. de Lapparent (1) à une époque où l'on connaissait mal la signification de l'argile à silex. En réalité, l'argile à silex, au sens actuel, est un manteau superficiel hétérogène résultant de l'altération et du remaniement de toutes les formations du voisinage et mis en place par ruissellement et solifluxion. Poursuivant la comparaison avec la bauxite, ce n'est plus la seule argile résiduelle issue du substratum calcaire, mais l'ensemble des produits d'altération des formations avoisinantes qui constitue le matériau originel de la bauxite.

Le mur calcaire, s'il n'est plus seul à intervenir dans la constitution de la couverture, joue néanmoins un rôle essentiel dans l'évolution de cette couverture pour aboutir à la bauxite. G. Bárdossy (9) a montré en effet que les minéraux de la bauxite n'étaient pas préformés, mais qu'ils résultaient de l'évolution des minéraux argileux sous l'action d'eaux

alcalinisées en relation avec le substratum calcaire, qui assure en outre le drainage du manteau superficiel originel.

Il restait à relier l'influence réciproque de la couverture superficielle remaniée et du substratum calcaire, dans l'optique des poches de dissolution sous couverture en pays de craie, pour aboutir à une conception plus générale de la formation des gîtes de bauxite qu'on peut énoncer de la façon suivante.

Le rassemblement et le brassage par ruissellement et solifluxion des résidus de l'altération superficielle, s'exerçant sur les matériaux de toutes sortes du voisinage, aboutit à la constitution d'un manteau superficiel hétérogène qui glisse sur les pentes, comble les dépressions de la surface topographique, reposant indifféremment sur toutes les formations préexistantes.

Sur substratum calcaire, ce manteau superficiel peu cohérent réalise la couverture perméable indispensable à la formation des poches de dissolution (*). Dès l'amorce du processus de dissolution le manteau superficiel est aspiré progressivement vers le bas; mais les dépressions créées par l'approfondissement des poches sont comblées au fur et à mesure par des matériaux issus du même manteau superficiel, à partir des zones où celui-ci repose sur un substratum non soluble.

Corrélativement, l'enfouissement dans les cavités qui se développent dans le calcaire permet les réactions qui aboutissent à la naissance des minéraux de la bauxite; en même temps, le drainage par le bas assure le lessivage des matériaux et l'élimination de la silice et du fer.

L'analogie constatée entre la formation des poches de dissolution sous l'argile à silex et sous la bauxite pourrait s'étendre à des dépôts de même type, tels que la Sidérolithique et la Terra rossa. Dans tous les cas, il s'agit de formations superficielles analogues renfermant toutes des matériaux hétérogènes qui aboutissent sur mur calcaire à la formation de gîtes identiques et sont susceptibles de subir une évolution convergente vers un produit unique, la bauxite. Seules les conditions climatiques, et probablement aussi la position par rapport à l'eau souterraine, semblent être la cause d'une divergence dans l'évolution.

Ainsi la formation des bauxites sur mur calcaire se serait réalisée en deux temps :

1° constitution d'un manteau superficiel renfermant les matériaux résiduels de toutes les formations du voisinage et mis en place sur un substratum continu, non karstifié;

2° action réciproque de la couverture et du substratum calcaire, la première favorisant la dissolution du mur, le second permettant l'évolution des minéraux argileux et le drainage de la masse.

Allochtones par leurs éléments, les bauxites seraient autochtones par leur évolution et la corrosion de leurs murs, et ceci remet en question les théories relatives à la formation du karst.

(1) J. DE LAPPARENT, *Bauxites de la France méridionale* (*Mém. Explic. Carte géol. dét. France*, 1930).
(2) J.-G. DE WEISSE, *Mém. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 58, 1948.
(3) H. ERHART, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, Paris, 1956.
(4) E. ROCH, *Ann. Hébert et Haug*, 9, 1959, p. 11-68.
(5) E. ROCH, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 28-47.
(6) A. BONTE, 83e *Congrès Soc. Sav.*, 1958, p. 147-165.
(7) E. ROCH, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 144-145.
(8) A. BONTE, 80e *Congrès Soc. Sav.*, 1955, p. 109-116.
(9) G. BÁRDOSSY, *Ann. Inst. Géol. Publ. Hungarici*, 49, 1962, p. 1017-1026.

(*Laboratoire de Géologie appliquée,*
Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Observations sur les vallums glaciaires actuels et méthode de datation des formes anciennes.* Note de M. **Jean Corbel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On appelle « vallum glaciaire », ou « vallum morainique » ou « amphithéâtre morainique » (Penck), les collines morainiques formant le front d'avancée d'un lobe glaciaire. En plan, ce vallum a la forme d'une moitié d'ovale à convexité tournée vers l'aval. Il est souvent double, avec deux crêtes parallèles à courte distance, les avancées glaciaires ayant atteint par deux fois à peu près la même position. Lorsque les formes sont fraîches, la raideur des versants est extrême, tant à l'amont qu'à l'aval. Ils dominent le plus souvent, des deux côtés des zones plates de glacis morainiques.

Au cours de nombreuses campagnes de recherches, tant dans les régions polaires (Alaska, Canada, Groenland, Islande, Spitsberg, Norvège) que dans les grands glaciers des Alpes (françaises, suisses et autrichiennes) nous avons mesuré systématiquement *les hauteurs maximales des vallums*, hauteurs de commandement au-dessus des zones plates voisines. Ces mesures ont été faites sur les formes actuelles ou vieilles de moins de 50 ans, puis sur les formes anciennes. Pour les formes actuelles nous nous sommes aperçu que partout, du Spitsberg ou du Nord-Groenland aux Alpes, les hauteurs sont pratiquement *constantes.*

Les glaciers à vallum sont très fréquents sur les piedmonts des régions septentrionales, ils sont rares dans les montagnes alpines. Pour 50 glaciers à vallum étudiés, nous n'avons pas trouvé de hauteurs de moraines frontales supérieures à 100 m, et aucune inférieures à 70 m. Dans 40 cas (80 %) les hauteurs maximales sont de 85 ± 5 m.

Cette constante des hauteurs rejoint les observations de Nye [continuées par Lliboutry et d'autres glaciologues ([1])] qui ont montré que le front d'un glacier avait un profil correspondant, lors de ses avancées, à une courbe d'équilibre. Il y a donc une relation constante entre la distance au front du glacier et l'épaisseur du glacier. Quel que soit le glacier arrivant dans une zone relativement plate, quelles que soient ses dimensions, à une courte distance du front morainique, les hauteurs de la glace sur le fond rocheux sont pratiquement identiques, ou n'ont que des différences très faibles.

Pour le vallum, les pentes externes et internes correspondent aux pentes les plus raides possible pour ces matériaux hétérogènes des moraines frontales. Elles atteignent le plus souvent 100 % à l'origine, mais les éboulements et la solifluction les réduisent très rapidement.

Sur ces matériaux meubles, avec des pentes aussi raides, l'érosion est très forte. Le volume et la hauteur de commandement de ces vallums diminuent fortement au cours des siècles. Cette perte de substance traduite ici par une diminution constante de la hauteur de commandement va nous

permettre d'avoir une nouvelle base pour dater les vallums morainiques anciens.

Sur les vallums du *Wurm final* de France (Lagnieu et bas Dauphiné) d'Allemagne, d'Alaska (tous datés au ^{14}C par des trouvailles diverses) on trouve des hauteurs de 70 à 80 m. En un peu plus de 10 000 ans, l'érosion a abaissé les crêtes de 10 à 20 m, soit un ordre de grandeur *de* 1 *à* 2 *m par* 1000 *ans*. C'est extraordinairement rapide. Les vallums *rissiens* bien étudiés des Dombes ou d'Amérique du Nord, ont des hauteurs de 30 à 40 m. Il a fallu probablement 200 000 ans (la durée exacte reste à établir) pour en arriver là. La vitesse moyenne d'abaissement des crêtes a un ordre de grandeur *de* 2 *à* 3 *m en* 10 000 *ans*.

Dans les dépôts du Quaternaire ancien on ne connaît de vallums qu'au *Mindel* et encore dans 90 % des cas ils ont complètement disparu, emportés par l'érosion. Un des très rares exemples étudiables, celui entre Dombes et Bugey n'a que 10 à 15 m de hauteur de commandement au point le plus haut. La durée exacte reste là encore à établir, mais on voit que l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne d'abaissement des crêtes tombe ici à 1 à 2 m en 100 000 *ans*.

Ainsi, au fur et à mesure que s'émoussent les formes, la vitesse d'abaissement des crêtes diminue, ce qui est normal. Sur tous les vallums bien datés que nous avons étudiés, la vitesse d'abaissement garde les mêmes variations d'ordre de grandeur, selon l'ancienneté des formes.

Nos exemples sont pris dans des régions à lame d'eau écoulée annuelle variant de 400 à 1000 mm^3, où la vitesse d'érosion actuelle varie du simple au double, comme l'abaissement moyen des crêtes.

Sous de tels climats, lorsqu'on rencontre un vallum de 70 à 80 m de hauteur de commandement maximal on peut donc avancer sans grand risque d'erreur, qu'il est Wurm; s'il n'a qu'une trentaine de mètres il est du Riss. Pour ces périodes le vallum est normalement toujours existant; pour les périodes glaciaires plus anciennes il a généralement disparu, les rares cas où il en subsiste un résidu doivent être étudiés de très près pour voir si l'altération profonde correspond bien à l'âge supposé.

Ainsi la constance de la hauteur initiale des vallums nous fournit un moyen simple de datation relative approchée.

D'autres mesures doivent permettre de préciser davantage les grands problèmes posés par ces vallums, mal connus actuellement.

(1) L. Lliboutry, *Ann. Géophys.*, 1956, p. 245-276 et *Traité de Glaciologie*, II, Masson, Paris (sous presse).

(30, *chemin de Boutary, Caluire, Rhône.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Premières mesures d'âge absolu effectuées par la méthode au strontium sur des granites et micaschistes de la province de Lugo (Nord-Ouest de l'Espagne).* Note de MM. **Raymond Capdevila** et **Yves Vialette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des micas provenant de micaschistes et de granites de la province de Lugo (Espagne) ont été datés par la méthode au strontium. Les résultats des mesures donnent pour la biotite des micaschistes de Villalba, 293 ± 17 millions d'années (M. A.); pour la muscovite du granite de Guitiriz, 301 ± 8 M. A.; pour la biotite de ce même granite, 276 ± 9 M. A. et pour la biotite du granite de Lugo-Castroverde, 276 ± 10 M. A. D'après les données de terrain, les biotites des micaschistes de Villalba et du granite de Guitiriz ont été rajeunies.

1. *Données géologiques.* — La région centrale de la province de Lugo (Nord-Ouest de l'Espagne) montre, à côté de sédiments infracambriens et cambrosiluriens, des roches fortement métamorphiques et des massifs granitiques de plusieurs types. La succession des événements métamorphiques et plutoniques nous paraît être, pour l'essentiel, la suivante (1) :

1° Développement d'un métamorphisme régional important qui, dans le centre de la province, affecte fortement les sédiments infracambriens et cambriens inférieurs en les transformant en micachistes (micaschistes de Villalba), quartzites et amphibolites. Ce métamorphisme serait d'âge hercynien (1) probablement synchrone de la phase tectonique ayant abouti aux plis H de P. Matte (2). Contemporains de ce métamorphisme, ou très légèrement postérieurs, des granites à deux micas ou à muscovite prédominante se sont développés sur place à partir des micaschistes. Le massif de Monseiban, qui présente un gisement stratoïde, peut être pris pour type de ces massifs. D'autres massifs de ce type seraient le granite de Sarria, celui de Hombreiro, celui situé à l'Est de Vivero, etc.

2° Formation de granites à deux micas, comme celui de Guitiriz (3), au cours de la phase tectonique postérieure à la précédente et ayant abouti aux plis V de P. Matte (2). Les granites du type de celui de Guitiriz, comme le granite de El Barquero, celui de Queija, etc., se développent sur place à partir de la formation porphyroïde infracambrienne « Ollo de sapo » dans l'axe de structures anticlinales et souvent dans des zones peu métamorphiques.

3° Mise en place de granites et de granodiorites porphyroïdes, le plus souvent à biotite seule et à gisement circonscrit. Le massif de Lugo-Castroverde étudié par C. Barrois (4) peut être pris pour type. Ces massifs peuvent recouper et englober les précédents, leur structure propre est discordante avec celle de l'encaissant, on peut les considérer comme la dernière manifestation plutonique importante de la région. D'autres massifs de ce type sont la diorite quartzifère de Estaca de Vares (5), le massif de la Tojiza à l'Ouest de Mondonedo, un des massifs de Sarria, etc.

Tous ces massifs affectent au plus le Gothlandien, on ne connaît pas de formations paléozoïques postérieures à ce niveau dans la région étudiée.

2. *Mesures d'âge.* — Nous avons essayé, par des mesures d'âge absolu, de dater les événements précédemment décrits.

Ces mesures furent effectuées, au Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, par la méthode au rubidium-strontium suivant la technique et les constantes de calcul de M. Bonhomme et coll. ([6]). Les extractions du rubidium et du strontium furent faites par Mme E. Gamot.

Les échantillons étudiés sont les suivants :

DS. 1322 : Biotite des micaschistes de Villalba. Carrières de Rabade. Feuille au 1/50 000 n° 72 (Lugo), coordonnées Lambert : X = 957,7; Y = 280,2.

DS. 1320 : Muscovite du granite de Guitiriz. Carrières à l'Est de Sta. Marina. Feuille au 1/50 000 n° 46 (Oza de los Rios). X = 961,5; Y = 254,5.

DS. 1319 : Biotite du granite de Guitiriz. Même gisement que DS. 1320.

DS. 1324 : Biotite du granite de Lugo-Castroverde. Carrières de Castedo. Feuille au 1/50 000 n° 73 (Castroverde). X = 943,6; Y = 299,6.

Les résultats obtenus sont les suivants :

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	
DS. 1322........	1	346	22,3	0,434	
		363	22,3	0,447	*Age apparent :* 293 ± 17 M.A.
	2	361	23,4	0,405	% Sr* = 22 %
		335	23,4	0,485	87/86 = 0,91
	3	355	21,2	0,411	
		345	21,2	0,411	
DS. 1320........	1	713	9,7	0,912	*Age apparent :* 301 ± 8 M.A.
		702	10,1	0,884	% Sr* = 57 %
	2	723	9,3	0,924	87/86 = 1,66
		704	9,2	0,885	
DS. 1319........	1	1410	8,0	1,654	*Age apparent :* 276 ± 9 M.A.
		1394	8,0	1,619	% Sr* = 75 %
	2	1408	7,6	1,589	87/86 = 2,80
		1367	7,6	1,539	
DS. 1324........	1	738	14,7	0,807	*Age apparent :* 276 ± 10 M.A.
		729	14,7	0,863	% Sr* = 48 %
	2	734	14,8	0,830	87/86 = 1,31
		733	13,5	0,863	

(1) numéro de la détermination; (2) numéro de l'essai chimique; (3) teneurs en rubidium en microgrammes au gramme; (4) teneurs en strontium primaire en microgrammes au gramme; (5) teneurs en strontium 87 radiogénique en microgrammes au gramme. On indique également l'âge moyen en millions d'années (MA) et l'erreur calculée pour un intervalle de confiance à 95 %, le pourcentage de strontium radiogénique dans le strontium 87 total (% Sr*) et le rapport isotopique 87/86 du strontium.

3. *Interprétation des résultats.* — L'âge apparent fourni par les biotites des micaschistes de Villalba (293 ± 17 M. A.) paraît trop jeune; en l'absence d'autres résultats, on peut penser pour l'instant que les biotites

ont dû être « rajeunies », peut-être au moment où se formaient les granites de type Guitiriz.

L'âge apparent fourni par les muscovites du granite de Guitiriz (301 ± 8 M. A.) doit correspondre à peu de choses près à l'âge réel de sa mise en place; par contre, l'âge fourni par les biotites (276 ± 9 M. A.) est manifestement trop jeune, d'autant plus que sur le terrain on peut montrer que les muscovites sont postérieures aux biotites. Là aussi on peut penser qu'il y a eu rajeunissement peut-être contemporain de la mise en place des granites circonscrits.

L'âge apparent fourni par les biotites du granite de Lugo-Castroverde (276 ± 10 M. A.) au contraire doit correspondre réellement à l'âge de sa mise en place; il serait donc contemporain des massifs de même type du Portugal, tel le massif Stéphanien de Castro-Daire âgé de 282 ± 7 M. A. (7).

4. *Conclusions.* — Les mesures d'âge effectuées sur le granite de Guitiriz et celui de Lugo-Castroverde concordent avec l'interprétation de terrain. Le premier, mis en place vers 301 ± 8 M. A., est bien antérieur au second qui s'est mis en place vers 276 ± 10 M. A. Ce dernier est, de plus, contemporain du granite de même type de Castro-Daire (Portugal). La mesure effectuée sur les micaschistes de Villalba, 293 ± 17 M. A., ne fournit qu'une limite supérieure pour l'âge du métamorphisme régional qui doit être, compte tenu de observations de terrain, plus ancien que l'âge mesuré, le rajeunissement étant probablement dû à la mise en place des granites de type Guitiriz.

(1) R. Capdevila, *Sur la géologie du Précambrien et du Paléozoïque dans la région de Lugo et la question des plissements assyntiques et sardes en Espagne* in *Notas y Com. Inst. Geol. Espana* (sous presse).
(2) P. Matte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1981.
(3) R. Capdevila, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5682.
(4) C. Barrois, *Mém. Soc. Géol. du Nord*, 2, 1882.
(5) I. Parga-Pondal, *An. Soc. Espanola Fis. Quim.*, 39, 1931, p. 552.
(6) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.
(7) M. Bonhomme, F. Mendes et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3305.

(*Service de Géologie générale de la Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault* et *Département de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'ultrastructure des filets staminaux du* Zea Mays *L. et ses modifications sous l'action de l'acide gibbérellique et de l'acide β-indolyl-acétique.* Note (*) de Mlle **Madeleine Cheignon** et M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Pendant l'anthèse, les cellules épidermiques des filets staminaux du *Zea Mays* L. subissent une élongation au cours de laquelle les parois longitudinales s'amincissent et une grande vacuole apparaît au centre de chaque cellule. En présence d'A. G., seules les cellules superficielles subsistent et s'allongent et les membranes squelettiques s'amincissent. En présence d'A. I. A., toutes les cellules s'allongent, tandis que les membranes s'épaississent.

Au cours de l'anthèse des Graminées, les filets staminaux subissent un allongement brusque et rapide qui s'accompagne de remaniements cytologiques, déjà décrits chez le *Pennisetum typhoideum* L. Rich. [1]. Les filets s'allongent de façon analogue s'ils sont isolés de la fleur au début de l'anthèse et mis dans une goutte d'eau [2]. Au contraire, des filets prélevés plusieurs jours avant l'anthèse ne peuvent s'accroître en présence d'eau pure, mais s'allongent s'ils sont placés dans un milieu nutritif, plus lentement toutefois qu'au cours de la floraison. L'acide gibbérellique (A. G.) stimule cet allongement [3]. L'acide β-indolyl-acétique (A. I. A.) est peu actif en général sur l'élongation des filets staminaux de nombreuses espèces de Graminées et en particulier du *Pennisetum typhoideum*, mais provoque un allongement notable des filets du *Zea Mays* L. Nous avons donc choisi cette espèce afin de comparer l'ultrastructure de filets allongés en présence d'A. G. ou en présence d'A. I. A.

Nous savons déjà [4] que des filets allongés dans l'A.G. et allongés dans l'A. I. A. ont un aspect et une structure différents :

— En présence d'A. G., les filets restent droits, les tissus internes sont déchirés et seuls les tissus périphériques subsistent au cours de l'élongation;

— En présence d'A. I. A., les filets sont plus ou moins tordus et tous les tissus s'allongent.

Conditions expérimentales. — Des filets ont été prélevés 4 à 5 jours avant l'anthèse et placés à 22°C respectivement dans des milieux contenant :

1° A. G. 3.10^{-4} g/ml, glucose 2 %, phosphate 0,02 M, pH 4,5;

2° A. I. A. 3.10^{-4} g/ml, glucose 2 %, phosphate 0,02 M, pH 4,5;

3° A. G. 10^{-5} g/ml, A. I. A. 3.10^{-5} g/ml, glucose 2 %, phosphate 0,02 M, pH 4,5.

Après un séjour de 72 h dans les solutions précédentes, pour les expériences 1 et 2, et 36 h pour l'expérience 3, les filets ayant atteint des longueurs comparables ont été fixés par le tétroxyde d'osmium à 1 %, puis inclus dans l'araldite.

OBSERVATIONS. — 1. *Ultrastructure des filets staminaux de Maïs pendant l'anthèse.* — Comme chez le *Pennisetum typhoideum* ([1]), on remarque, dès le début de l'élongation des filets, des transformations de l'ultrastructure, qui donnent aux cellules un aspect anormal. Nous observons dans les filets en tout début d'élongation (*fig.* 1), des cellules à cytoplasme dense contenant, au sein de l'ergastoplasme assez riche en agrégats de ribosomes, des plastes à lamelles peu nombreuses et des mitochondries riches en crêtes très contournées. Les vacuoles petites commencent à confluer. On remarque la présence d'inclusions lipidiques. La membrane squelettique externe des cellules épidermiques est épaisse (1,8 μ), dense et recouverte d'une cuticule d'aspect homogène, très opaque aux électrons.

On ne peut pas faire de distinction entre deux catégories cellulaires (d'une part épidermique, sous-épidermique et d'autre part parenchyme) comme chez le *Pennisetum typhoideum.* La structure cellulaire est relativement constante.

A la fin de l'anthèse, le cytoplasme est réduit à un fin liséré appliqué contre la membrane squelettique; celle-ci est très amincie (0,3 μ) et sa cuticule diminue d'épaisseur et de densité. Les membranes de l'ergastoplasme sont écartées les unes des autres et limitées par le tonoplaste souvent discontinu. Une grande vacuole occupe presque tout le volume cellulaire (*fig.* 2). On note la présence de plastes contenant de volumineux grains d'amidon (*fig.* 3).

2. *Modifications de l'ultrastructure des filets staminaux de Maïs, soit sous l'action de l'A. G., soit sous l'action de l'A. I. A.* — L'examen de coupes longitudinales axiales de filets staminaux traités par l'A. G. permet de voir que seule l'assise épidermique (et parfois l'assise sous-épidermique) reste intacte, ce qui rappelle l'aspect que prennent les filets allongés au cours de l'anthèse (*fig.* 4).

Par contre, en présence d'A. I. A., toutes les assises cellulaires subsistent (*fig.* 5).

EXPLICATION DES FIGURES.

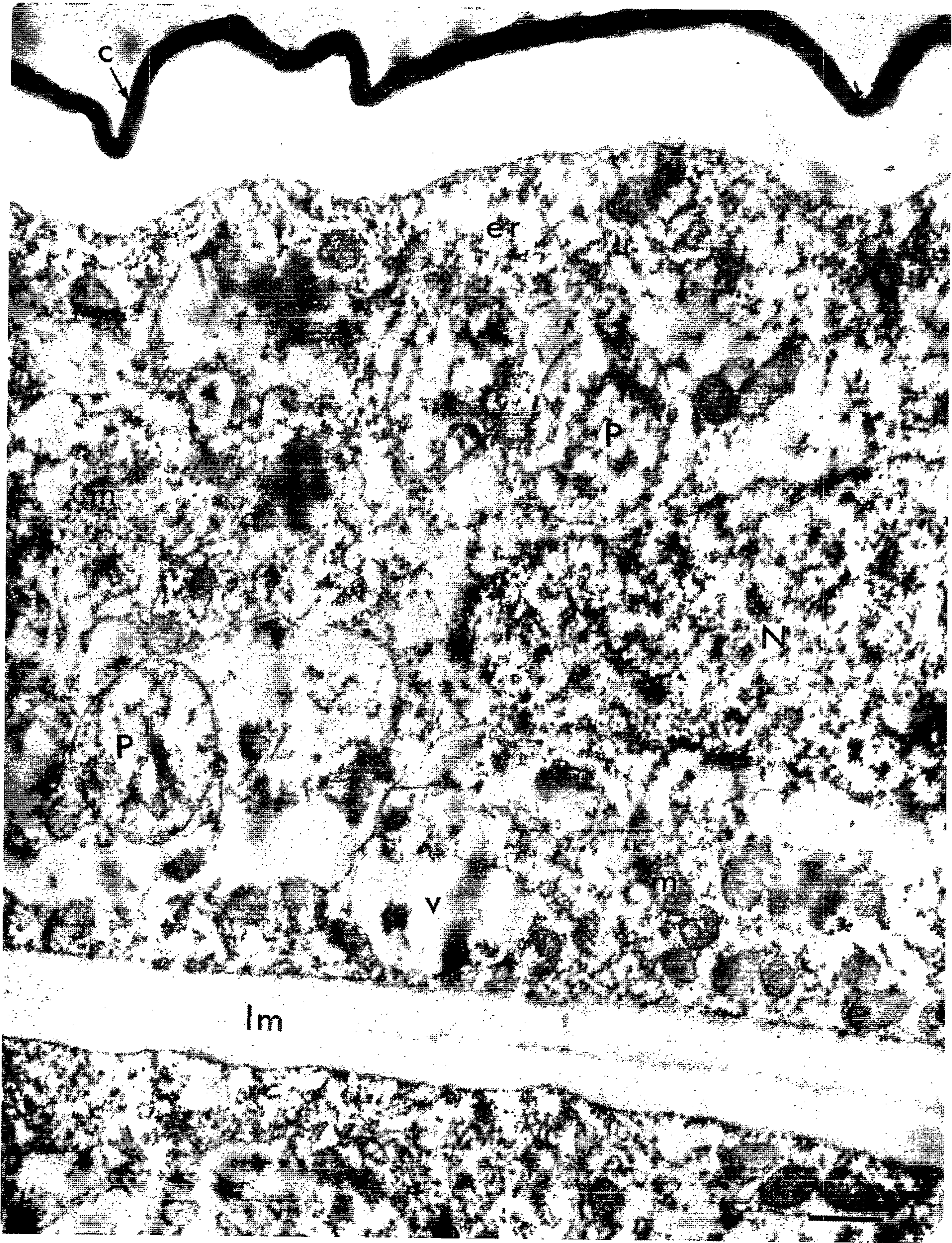
Pour l'ensemble des figures, la longueur du trait représente 1 μ
et les abréviations sont les mêmes.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un filet en tout début d'allongement montrant une cellule épidermique. m, mitochondries; er, ergastoplasme; P, plastes; v, vacuoles; l, inclusions lipidiques; N, noyau; lm, lamelle moyenne; c, cuticule. (G × 12 000.)

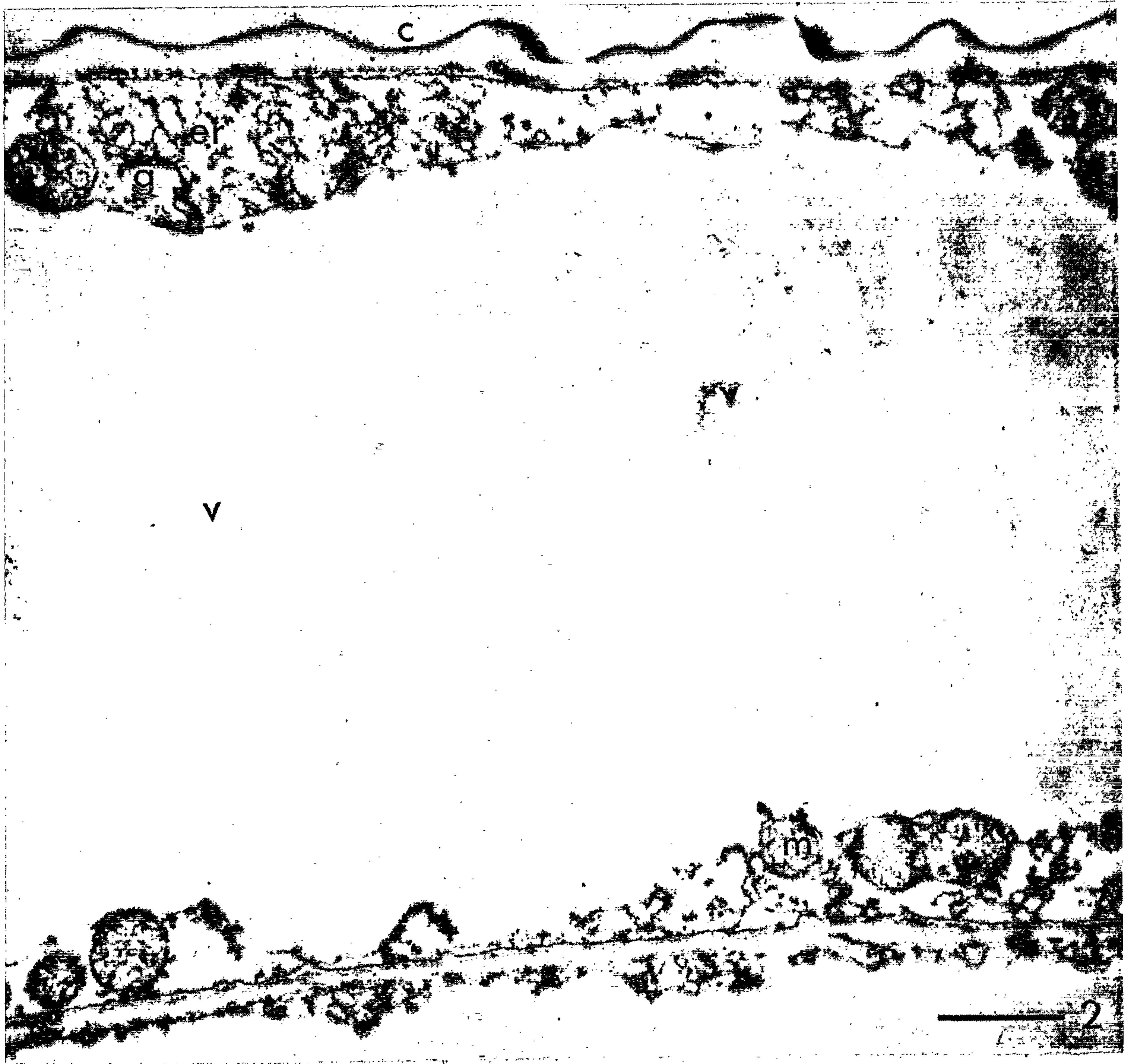
Fig. 2. — Coupe longitudinale d'une cellule épidermique d'un filet allongé. g, dictyosome. (G × 18 000.)

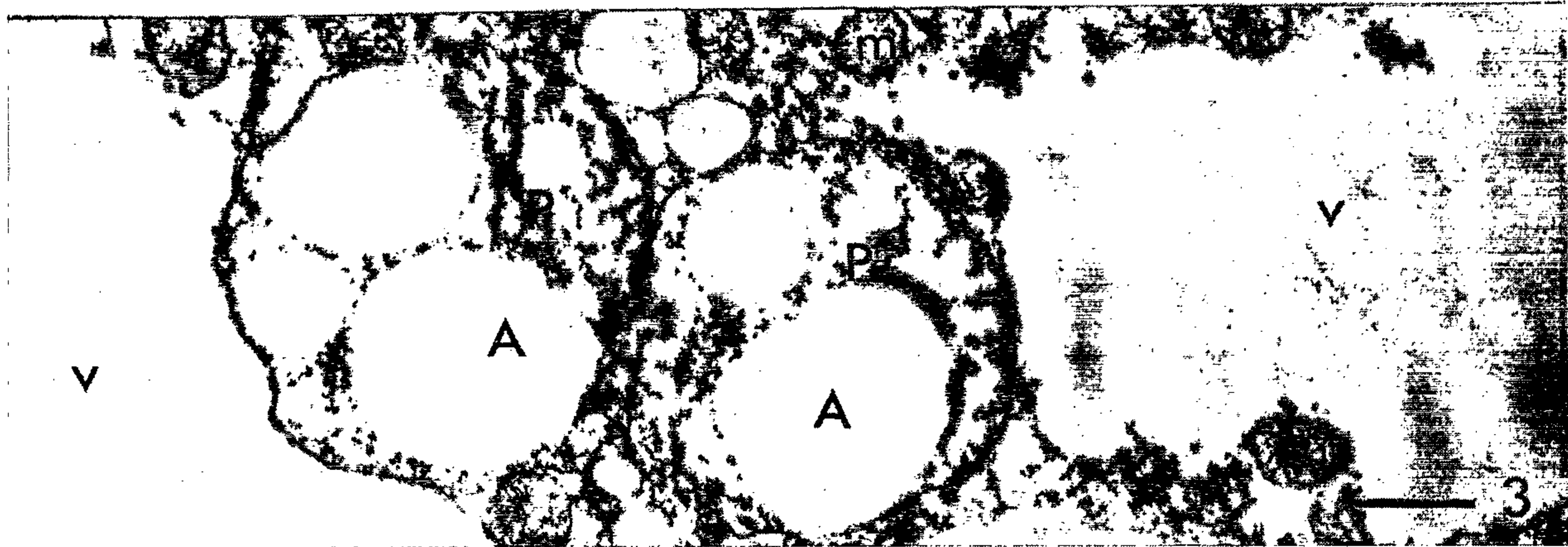
Fig. 3. — Fragment de cellule sous-épidermique d'un filet allongé montrant deux plastes renfermant de l'amidon : A. (G × 12 000.)

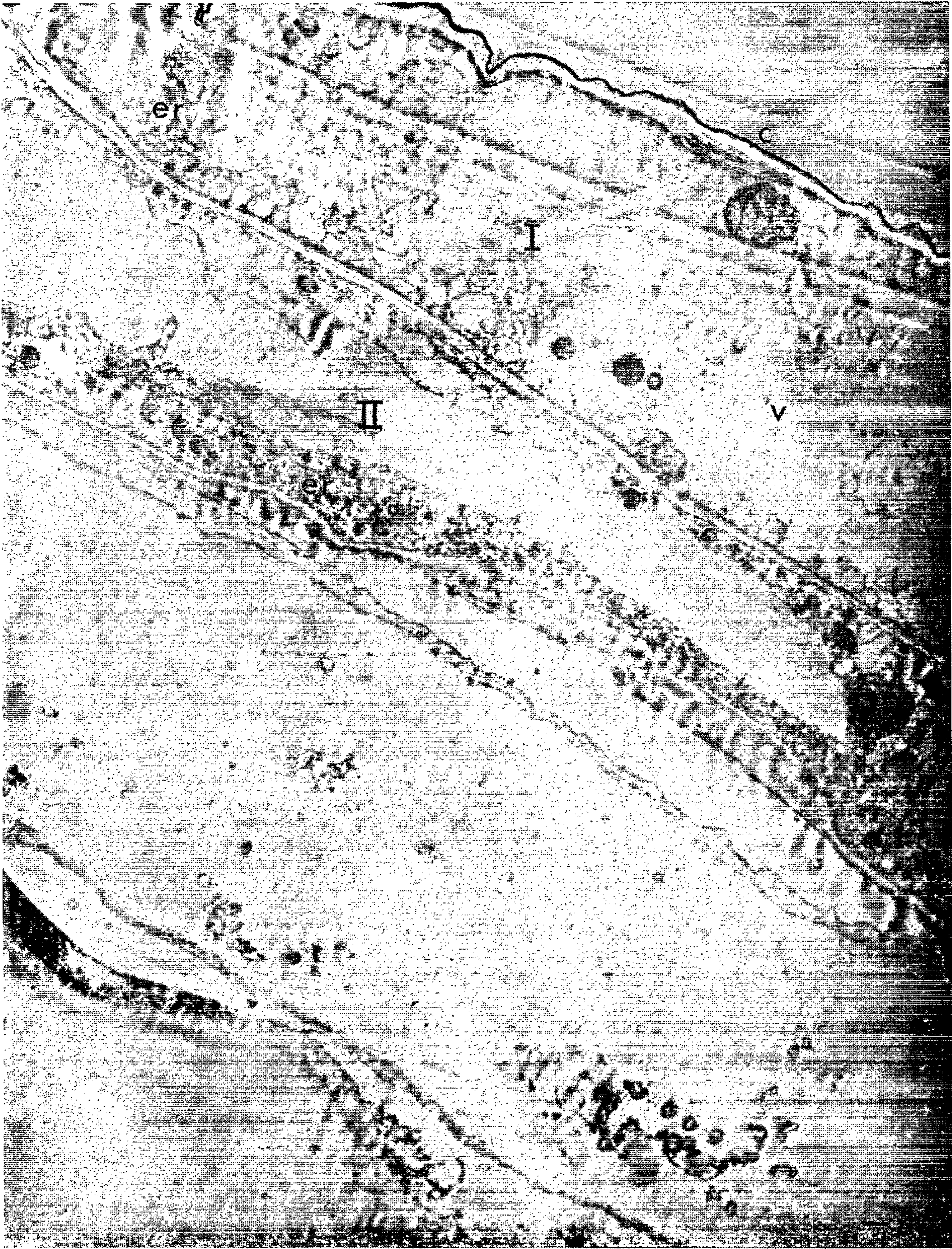
Fig. 4. — Coupe longitudinale d'un filet allongé sous l'action de l'A. G. montrant une cellule épidermique I et une cellule sous-épidermique II. On notera que les tissus internes sont détruits. (G × 4 500.)

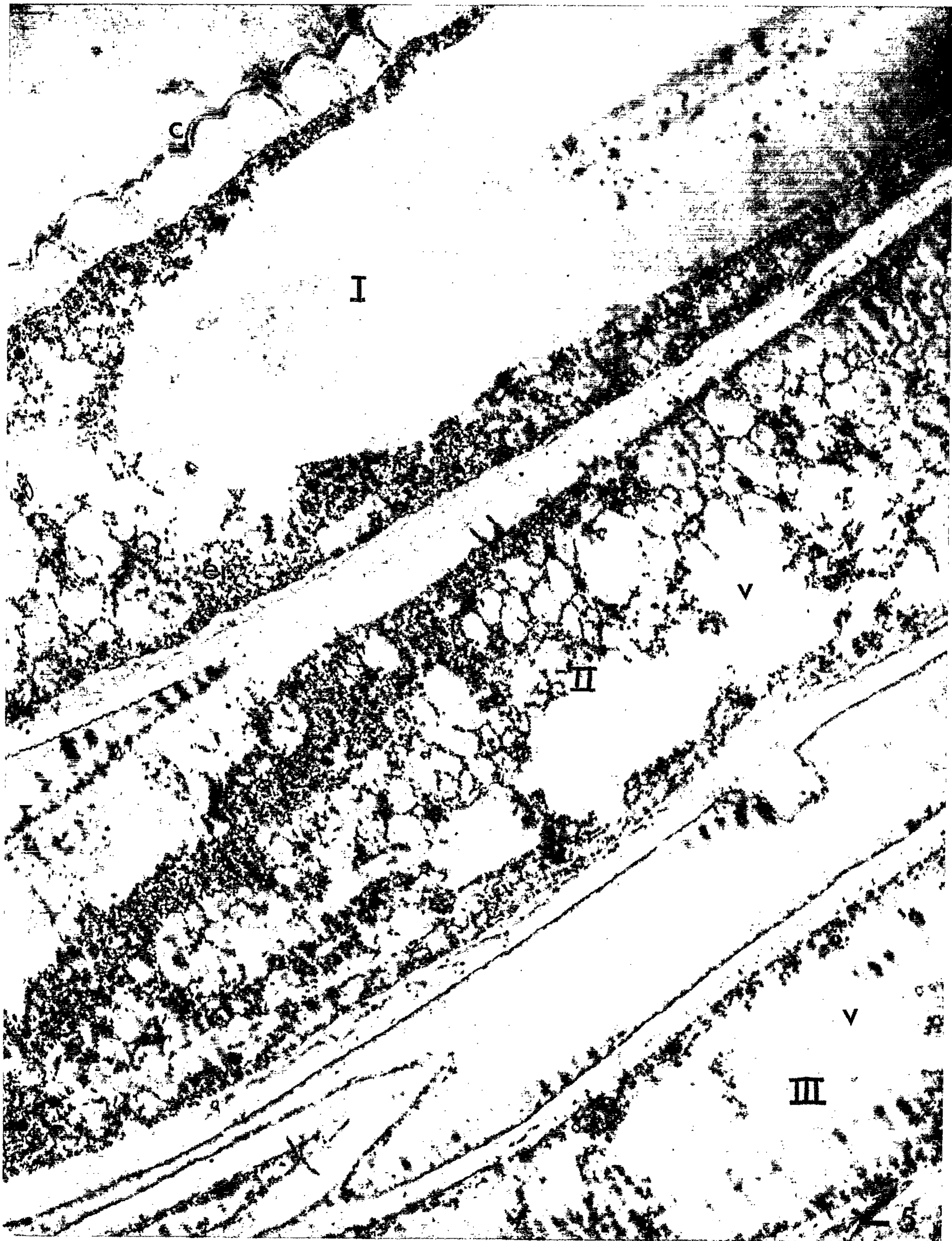


c
er
P
m
N
P
v
m
lm

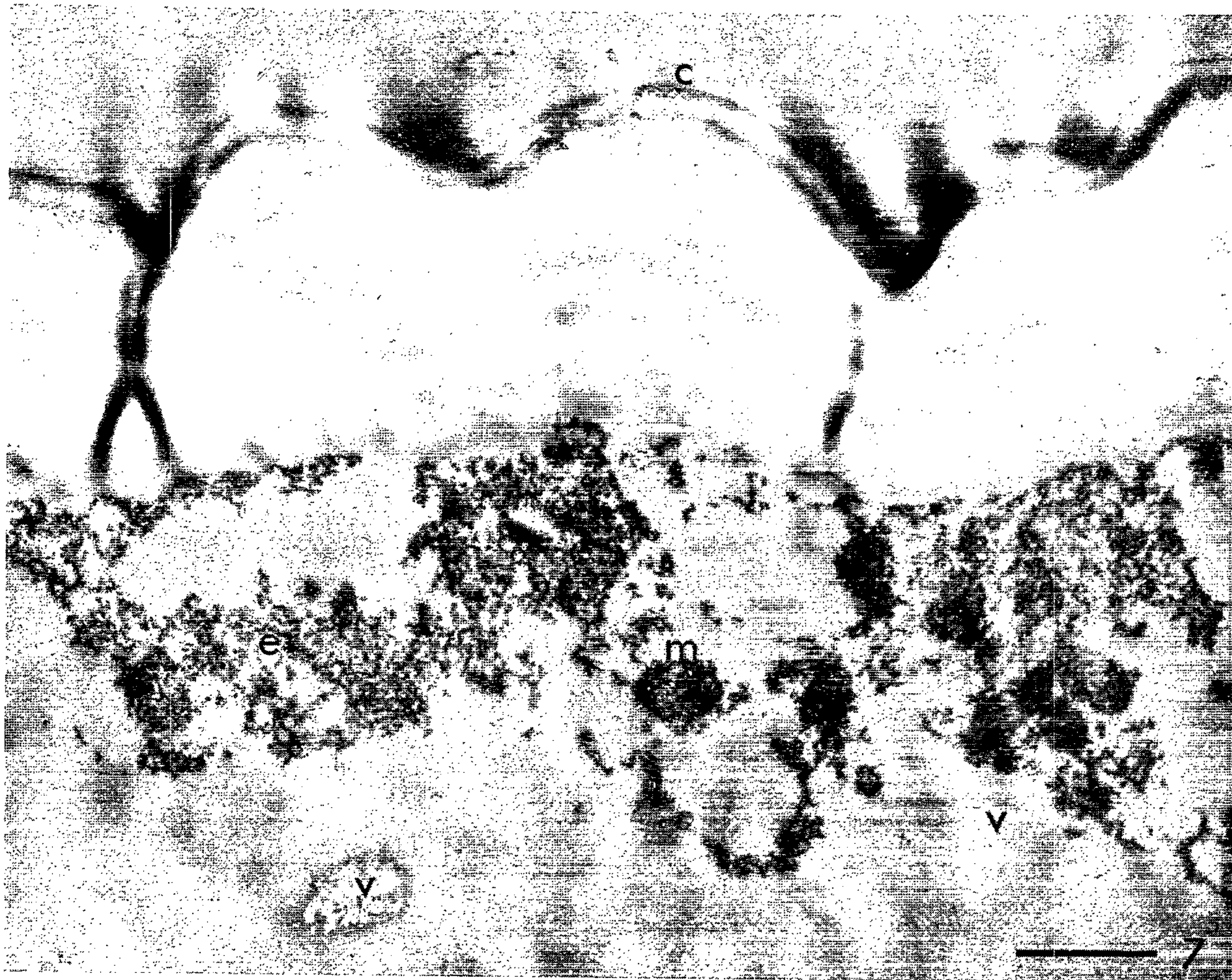

c
er
g
v
v
m
2

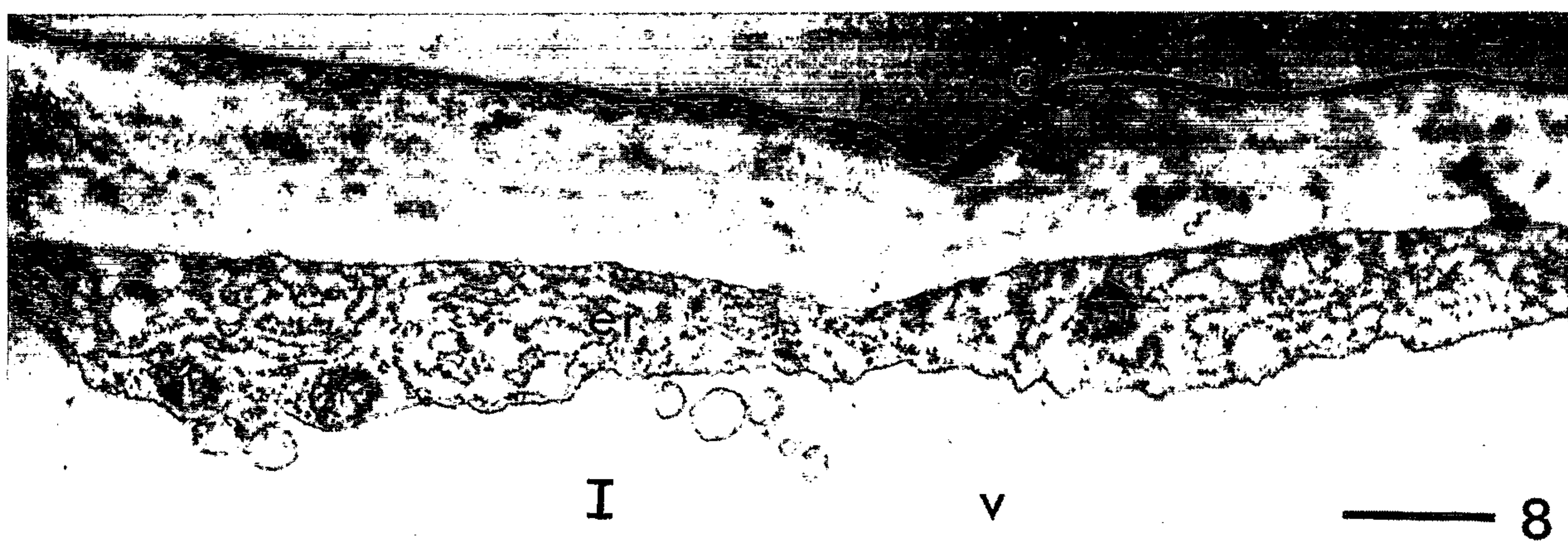

m
R
P
A
A
v
v
3


er
c
I
II
V
er

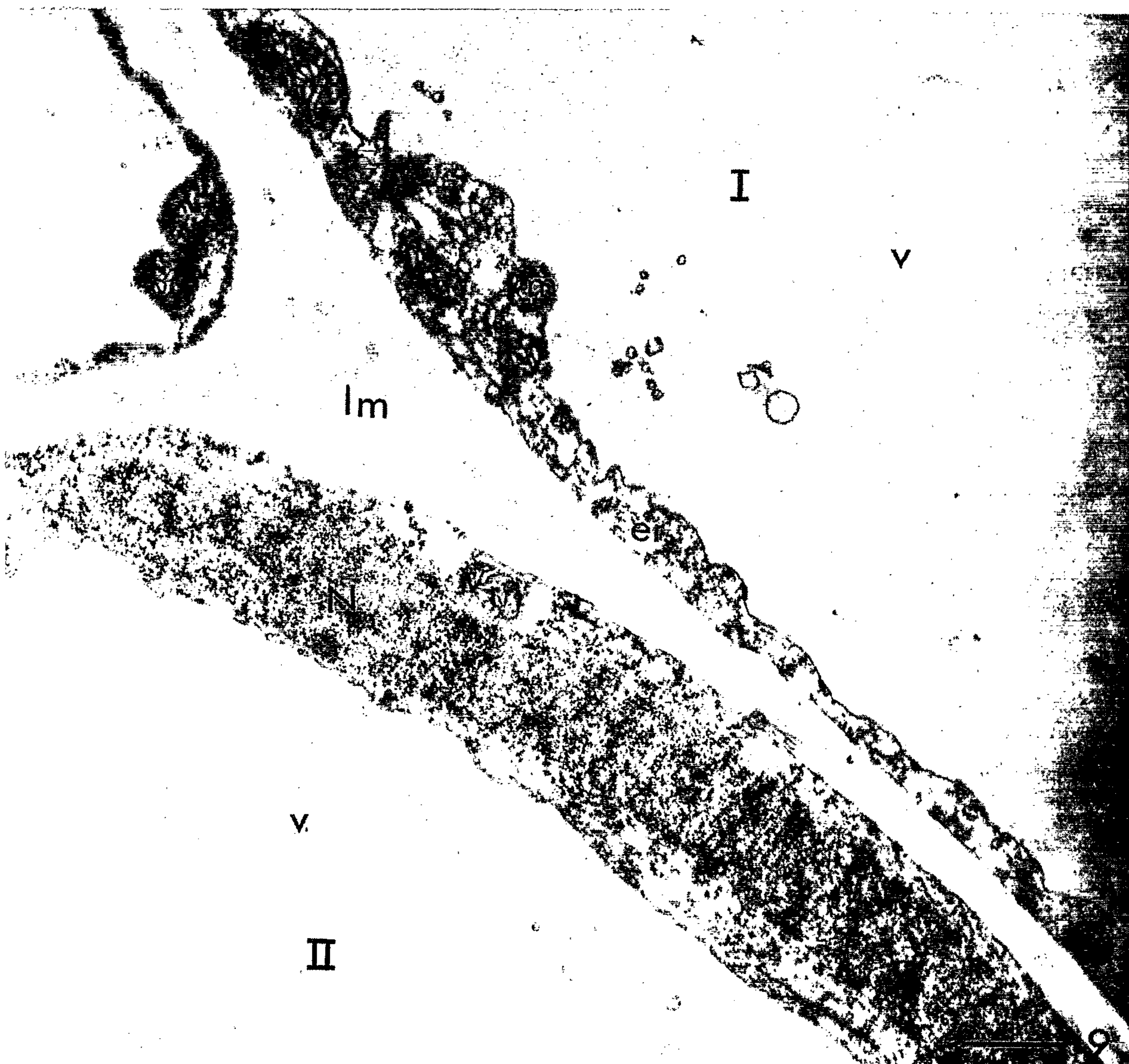

c
I
e
II
V
V
III
5


c
er
P
v
m
l
v
6


c
e
m
v
v
7



er
I
V
8



I
V
lm
er
N
V.
II
9

Fig. 5. — Coupe longitudinale d'un filet allongé sous l'action de l'A. I. A. montrant des cellules : épidermique I, sous-épidermique II, parenchymateuse III. Il faut noter que les différentes assises cellulaires subsistent. (G × 4 500.)

Fig. 6. — Cellule épidermique d'un filet allongé en présence d'A. G. (G × 18 000.)

Fig. 7. — Cellule épidermique d'un filet allongé en présence d'A. I. A. On comparera sur les figures 6 et 7, l'épaisseur des membranes squelettiques. (G × 18 000.)

Fig. 8-9. — Coupe longitudinale d'un filet allongé dans un milieu contenant à la fois de l'A. G. et de l'A. I. A.

Fig. 8 : Cellule épidermique. (G × 15 000.)

Fig. 9 : Cellules épidermique et sous-épidermique. (G × 15 000.)

En présence d'A. G., la membrane squelettique externe des cellules épidermiques s'amincit considérablement au cours de l'allongement (0,8 μ) et des décollements apparaissent dans son épaisseur. La cuticule, opaque aux électrons, est mince, décollée par endroits de la membrane et semble alors formée de feuillets empilés. Les membranes squelettiques internes sont également amincies au cours de l'élongation. Le plus souvent, le liséré de cytoplasme limitant la grande vacuole centrale n'adhère plus à la membrane squelettique. Les membranes de l'ergastoplasme sont parfois espacées les unes des autres, parfois plus rapprochées et alors apparemment plus riches en ribosomes (*fig.* 6).

En présence d'A. I. A., la membrane squelettique externe des cellules épidermiques est au contraire très épaisse (2,2 μ) et hétérogène. Elle présente des ondulations et au niveau de la plupart des vallécules apparaissent des zones denses aux électrons qui correspondent vraisemblablement à des replis de cette membrane. La cuticule épaisse, adhérente à la membrane, est peu osmiophile dans sa partie médiane et paraît limitée par deux lisérés sombres. Les organites cytoplasmiques sont souvent dispersés. Des amas irréguliers, dont une partie au moins est constituée par l'ergastoplasme, renferment des mitochondries denses. Le tonoplaste, difficile à observer, semble être fragmenté (*fig.* 7). Les membranes squelettiques internes sont également épaisses et repliées.

3. *Modifications de l'ultrastructure des filets staminaux de Maïs, sous l'action de l'A. G. et de l'A. I. A.* — Chez les filets traités par l'A. G. et l'A. I. A. associés, les cellules épidermiques sont limitées par une membrane externe assez dense (1,2 μ d'épaisseur) qui, au contact du cytoplasme, présente des zones de décollement. La cuticule est très osmiophile et sa limite avec la membrane squelettique est assez imprécise (*fig.* 8). Le cytoplasme est limité par un tonoplaste qui dessine nettement les contours de la grande vacuole centrale contenant souvent des fragments de membranes et parfois des îlots de cytoplasme. L'ergastoplasme est très riche en membranes le long desquelles sont alignés régulièrement les ribosomes. Elles sont orientées le plus souvent parallèlement au grand axe de la cellule. Les mitochondries ont des crêtes écartées les unes des

autres : cet aspect est celui qu'on observe dans les cellules en fin d'élongation, au cours de l'anthèse (*fig.* 8 et 9).

L'ultrastructure des filets staminaux de Maïs allongés sous l'action de l'A. G. et sous l'action de l'A. I. A. présente donc des différences, comme l'observation au microscope optique avait permis de le supposer. Des modifications se produisent au niveau du cytoplasme (répartition de l'ergastoplasme et structure des mitochondries), mais les différences les plus spectaculaires intéressent les membranes squelettiques et le devenir des différentes assises cellulaires au cours de l'élongation du filet. En présence d'A. G., seules les cellules superficielles s'allongent et leurs membranes squelettiques s'amincissent. En présence d'A. I. A. toutes les cellules s'allongent et les membranes s'épaississent, ce qui rappelle un phénomène de croissance ordinaire. L'acide gibbérellique et l'acide β-indolyl-acétique qui provoquent l'un et l'autre l'allongement des filets staminaux du Maïs, produisent cependant des effets très différents sur leur structure. Il est vraisemblable que l'A. G. n'agit pas dans ce cas par l'intermédiaire de l'A. I. A.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) M. Cheignon et J. Schaeverbeke, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 643.
(2) A. de Cugnac et F. Obaton, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 87.
(3) J. Schaeverbeke, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1176.
(4) J. Schaeverbeke, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4580.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne
et Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,
12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la production d'éthylène par les fruits blessés.* Note (*) de M. **Phan-Chon-Ton**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La réaction de pommes à des blessures de nature diverse a été étudiée en ce qui concerne l'émission de l'éthylène. Celle-ci subit une forte augmentation dans le cas d'une blessure ouverte, et seulement dans ce cas. Cette augmentation est due vraisemblablement à une libération de ce gaz, consécutive à une altération de la structure physique du fruit.

En 1950, Williamson [1] a montré que l'éthylène était un produit métabolique des végétaux attaqués par des microorganismes ou blessés. Depuis lors, l'attention a été attirée sur cet aspect de la réaction des végétaux aux blessures, qui a fait l'objet de recherches de Pratt [2], Hall [3], Meigh [4], Burg [5].

En 1964, nous avons, avec M. Langlade [6] d'abord, puis personnellement, repris l'étude de la question.

Matériel et techniques. — *Matériel biologique.* — Nous avons utilisé successivement des pommes des variétés *Golden Delicious*, *Starking Delicious* et *Reinette du Mans*. Les fruits ont été cueillis à leur date normale de récolte et conservés à + 4°C avant la mise en essai.

Dosage de l'éthylène. — Une méthode nouvelle a été décrite par ailleurs [7], qui permet de doser des quantités d'éthylène de l'ordre du millième de microlitre. Elle consiste à fixer l'éthylène par le réactif au perchlorate mercurique de Young, Pratt et Biale adsorbé sur gel de silice, et à libérer cet éthylène dans le circuit d'un chromatographe en phase gazeuse grâce à un appareil spécial. Il a été fait deux prélèvements successifs d'éthylène avant chaque blessure, trois prélèvements successifs après la blessure, puis des prélèvements plus espacés, chacun d'une durée de 30 mn.

Dosage du gaz carbonique. — Dans les premières expériences, le dosage a été effectué avec une solution centinormale de baryte. Comme cette méthode nécessite un temps de balayage assez long, nous avons repris ce travail en nous servant d'un appareil O. N. E. R. A. 80, à absorption d'infrarouge et enregistrement continu.

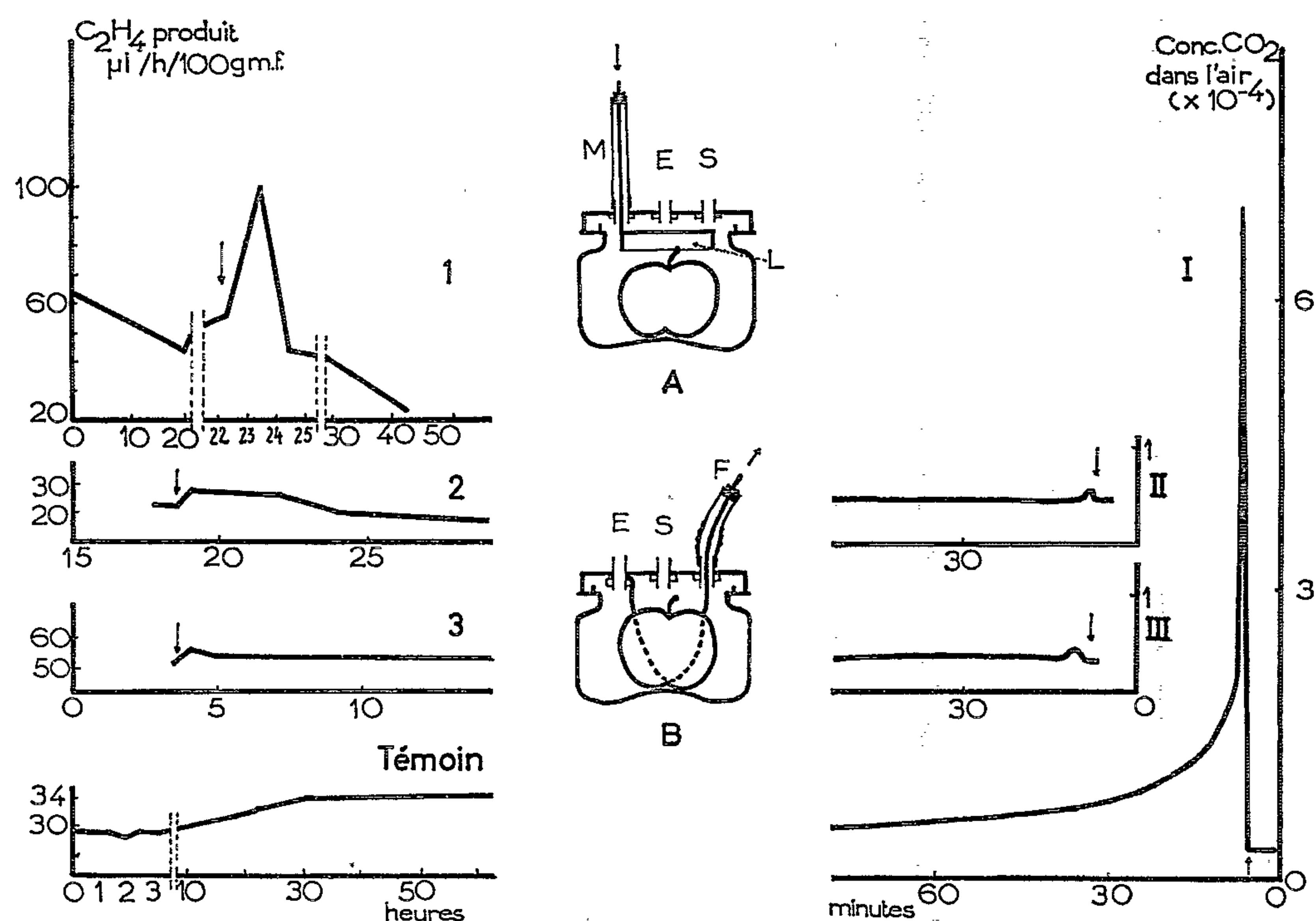
Nature des blessures. — Les premiers résultats obtenus nous ont fait adopter trois sortes de blessures :

1° Blessures par écrasement superficiel sans ouverture du fruit.

2° Blessures par coupure, avec ouverture du fruit (dessin A) : Une lame tranchante est introduite dans le récipient renfermant le fruit; son manche, qui passe à travers un orifice du couvercle, est recouvert d'un manchon

de caoutchouc souple fixé d'une part sur l'orifice, et de l'autre sur le manche, pour assurer l'étanchéité de l'enceinte et en même temps permettre la manipulation de la lame. Pour faire la blessure, on enfonce le manche verticalement; la lame coupe alors le fruit en deux moitiés qui se séparent complètement.

3° Blessures internes par coupure, sans ouverture du fruit (dessin B). Un fil métallique, fin, souple, résistant et inoxydable passe à travers le



Courbes I, II et III : Production de CO_2.
Courbes 1, 2, 3 et Témoin : Production d'éthylène.
Dessins A et B : Schémas des modes de blessure pratiqués.

La courbe 1, le dessin A et la courbe I correspondent à une blessure ouverte. Les courbes 2 et II correspondent à une blessure par écrasement superficiel. La courbe 3, le dessin B et la courbe III correspondent à une blessure interne à l'aide du fil. Sur les courbes, les flèches indiquent le moment de la blessure.

Dans le dessin A : L, Lame coupante; M, manche (la flèche montre le sens du déplacement); E et S, entrée et sortie d'air. Dans le dessin B : F, une extrémité du fil (la flèche montre le sens du déplacement); E et S, entrée et sortie d'air.

fruit selon le tracé figuré en pointillé. On attache ensuite une extrémité du fil à l'écran qui maintient l'une des deux tubulures de balayage, et l'on fait passer l'autre extrémité du fil à travers un troisième orifice ménagé dans le couvercle. On entoure ce fil du même manchon étanche que dans le cas du manche de la lame décrite ci-dessus. Pour faire la blessure, on

tire sur cette extrémité, le fil en se tendant, coupe le fruit en deux parties qui restent en contact.

Résultats. — 1° *Blessure par écrasement, sans ouverture du fruit* : pas de réaction notable (courbes II et 2).

2° *Blessure par coupure, avec ouverture du fruit.*

a. Si on blesse le fruit avant de faire les mesures, l'on n'observe pas de réaction. Ce résultat a été observé soit en épluchant le fruit, soit en le coupant en morceaux.

b. Si l'on coupe le fruit dans l'enceinte de mesure, on observe une augmentation rapide de la teneur en gaz carbonique et en éthylène de l'atmosphère ambiante (courbes I et 1). Cette augmentation s'explique par un dégazage intense à travers la surface de section, largement en contact avec l'atmosphère ambiante.

3° *Coupure à l'aide d'un fil sans écartement des deux moitiés du fruit* : pas de réaction notable (courbes III et 3).

Conclusions. — 1° La blessure faite avec un instrument tranchant écartant les deux moitiés du fruit a pour effet de libérer les gaz de l'atmosphère intercellulaire (dont CO_2 et C_2H_4). Cette libération brutale qui se traduit par une augmentation abrupte de la concentration de ces gaz dans l'atmosphère, échappe en général à l'observation, si l'on ne prend pas la précaution d'opérer la blessure à l'intérieur d'un récipient étanche. L'émission des gaz libérés par la blessure est de courte durée, et notamment dans le cas du gaz carbonique qu'on dose de façon continue, on s'aperçoit que l'augmentation de la concentration est suivie en quelques minutes d'une chute qui ramène celle-ci presque au niveau initial. Celui-ci n'est jamais exactement atteint à la suite de la blessure, sans doute à cause de l'augmentation de la surface de contact du fruit avec l'atmosphère.

2° Cette augmentation abrupte de la libération de gaz carbonique et d'éthylène ne semble pas être un effet métabolique de la blessure, mais un dégazage physique. En effet, il n'y a pas de réaction sensible en ce qui concerne l'émission du gaz carbonique et de l'éthylène par le fruit :

a. lorsqu'on pratique une blessure par écrasement superficiel sans coupure de l'épiderme;

b. lorsqu'on effectue, grâce à un artifice, une coupure interne.

3° Le seul effet de la blessure observable dans tous les cas est un abaissement de l'intensité respiratoire et de la production d'éthylène.

Ces données sont limitées aux fruits qui ont atteint un stade avancé de formation et sont prêts à mûrir.

Nos conclusions sont à rapprocher de celles d'un récent travail de Smith, Meigh et Parker [8] sur les fleurs blessées et attaquées par des moisissures : la blessure en elle-même ne semble pas avoir d'effet stimulant sur la production d'éthylène.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) C. E. WILLIAMSON, *Phytopathol.*, 40, 1950, p. 205-208.
(2) H. K. PRATT, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 16-18.
(3) W. C. HALL, *Bot. Gaz.*, 113, 1951, p. 55-56.
(4) D. F. MEIGH, K. H. MORRIS, C. C. CRAFT et M. LIEBERMAN, *Nature*, 186, 1960, p. 902-903.
(5) S. P. BURG, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 13, 1962, p. 265-302.
(6) P. LANGLADE, *L'influence des blessures sur l'émission d'éthylène par les fruits* (Rapport de stage École Nat. Sup. Agronomique de Grignon, juin 1964).
(7) C. T. PHAN, *Phytochemistry*, 4, 1965, p. 353-355.
(8) W. H. SMITH, D. F. MEIGH et J. C. PARKER, *Nature*, 204, 1964, p. 92-93.

(*Laboratoire de Biologie végétale, C. N. R. S., Meudon, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE. — *Schéma général du spermatozoïde vésiculaire des Décapodes.* Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite de nombreuses recherches en microscopie électronique, nous donnons un schéma théorique du spermatozoïde aberrant des Décapodes, sans tenir compte des variétés spécifiques, afin de faire adopter une terminologie précise de l'ultrastructure de ce gamète.

Placée à l'avant du gamète, la vésicule, d'origine ergastoplasmique ou pseudoergastoplasmique ([1]), souvent fort volumineuse, constituée de deux membranes vésiculaires, interne et externe, contient une substance homogène, mucoïde, PAS-positive. La vésicule est percée d'un bout à l'autre, selon son grand axe, d'un canal formé par l'invagination de la membrane vésiculaire externe. Les parois épaisses de ce canal correspondent à une différenciation de cette même membrane qui paraît utiliser une partie du matériel vésiculaire concentré à ce niveau. La membrane vésiculaire interne est différenciée en sphincter operculaire, au pôle apical, et en paroi rigide sur les bords de la vésicule; elle se termine à la base du canal central. En dépit du fait qu'aucune image ne suggère l'origine de la vésicule ni de son contenu à partir d'un appareil de Golgi typique et complet, mais en fonction de la réaction PAS-positive et de son rôle au cours de la fécondation, nous assimilons, par analogie, cette structure vésiculaire à l'acrosome d'un spermatozoïde flagellé.

A la base du canal central, deux centrioles, généralement mais pas obligatoirement, en position orthogonale, donnent naissance, sans continuité de structure, à un organite percuteur comportant des longues fibres et une membrane qui, hors du canal central, recouvre la membrane externe.

En arrière de la vésicule acrosomique et du système percuteur d'origine centriolaire s'étend, étrange avec ses longs pseudopodes, le noyau flasque, Feulgen-positif, et fort peu osmiophile. La chromatine, bien qu'en réseau, s'allonge dans le sens du sperme, probablement sous l'influence polarisante du diplosome.

Des prolongements effilés, appelés épines, en nombre variable selon les espèces, prennent naissance à partir d'un collier qui entoure la vésicule à sa base. Ce collier (triangulaire pour trois épines) comprend : d'une part, des enroulements dessinés par des lames (structure d'une double membrane) provenant d'une desquamation ou d'une prolifération de la membrane nucléaire, d'autre part des mitochondries dépourvues de leurs crêtes ([2]). Les lames venant de la membrane nucléaire, fusionnées bout à bout, entourent plus ou moins le constituant macromoléculaire de l'épine.

La structure propre de l'épine : gaines précédemment décrites, et faisceau de microtubules parallèles (3), d'origine cytoplasmique ou nucléaire selon les espèces, formé avec la collaboration du chondriome et de la membrane

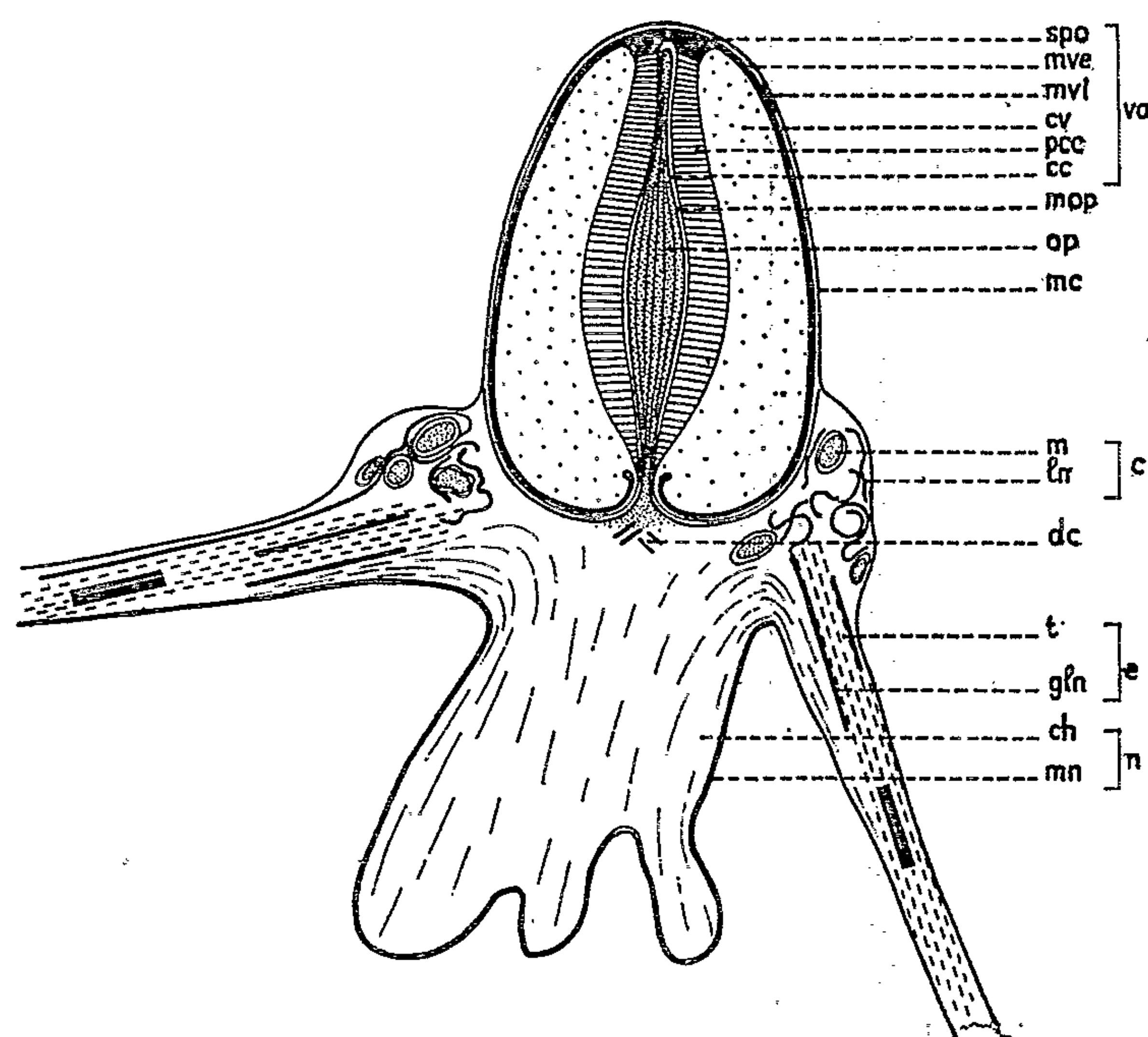


Schéma-type du spermatozoïde des Décapodes.

c, collier; *ch*, chromatine; *cc*, canal central; *cv*, contenu vésiculaire; *dc*, diplosome centriolaire; *e*, épine ou complexe NCT; *gln*, gaine constituée de lame provenant de la membrane nucléaire; *ln*, lame provenant de la membrane nucléaire; *m*, mitochondrie; *mc*, membrane cytoplasmique; *mn*, membrane nucléaire; *mop*, membrane de l'organe percuteur; *mve*, membrane vésiculaire externe; *mvi*, membrane vésiculaire interne; *n*, noyau; *op*, organe percuteur; *pcc*, paroi du canal central; *spo*, sphincter operculaire; *t*, faisceau polymicrotubulaire; *va*, vésicule acrosomique.

nucléaire, nous incite à parler du complexe chondrionucléopolymicrotubulaire, soit du complexe NCT. Le collier du spermatozoïde vésiculaire serait l'équivalent du *nebenkern* du spermatozoïde flagellé, la pauvreté du chondriome étant compensée par l'activité de la membrane nucléaire. Cette dernière, lorsqu'elle est juxtavésiculaire, en raison de son évolution cytologique, ne peut plus contenir la chromatine qui s'écoule sous le complexe NCT.

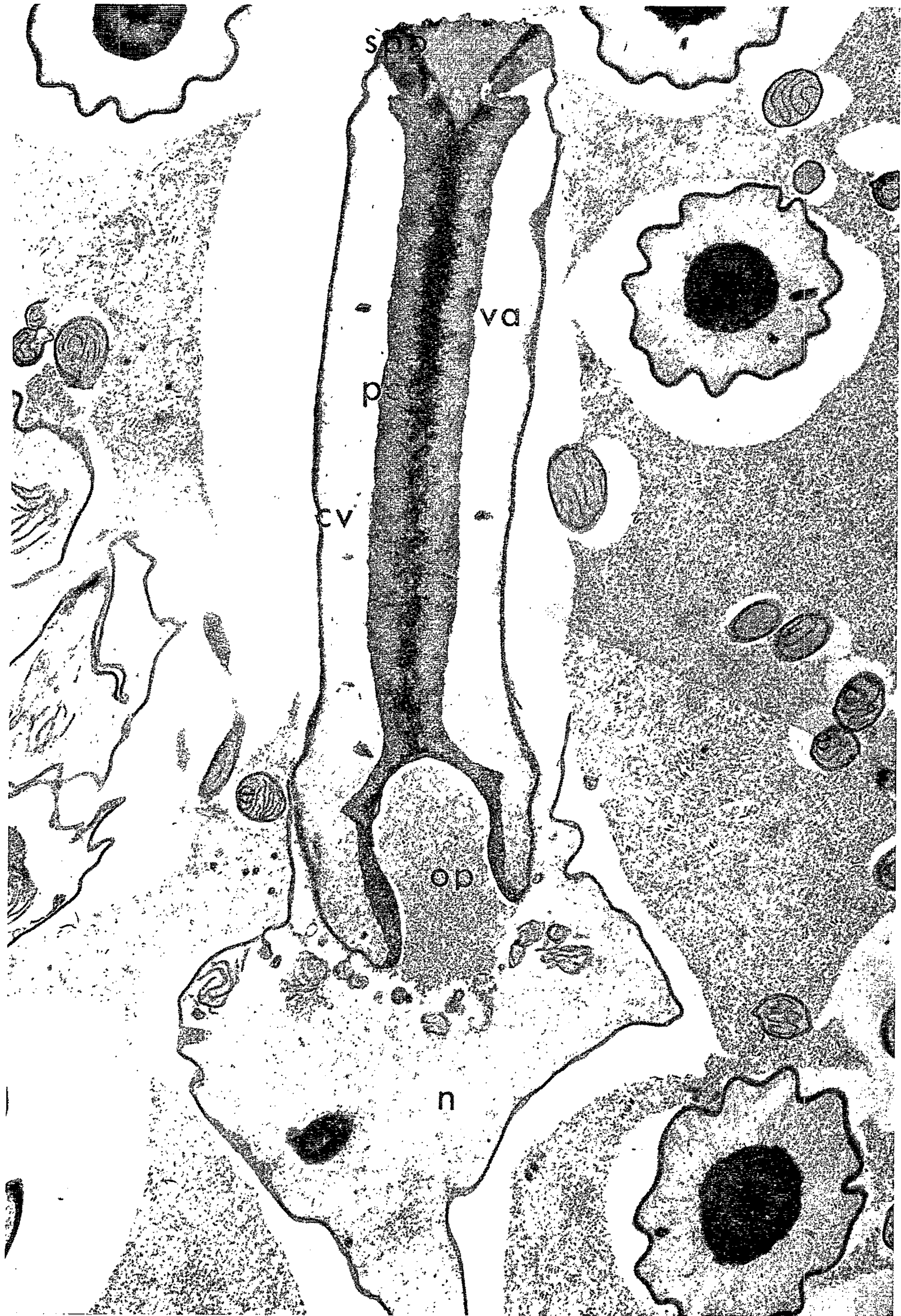
EXPLICATION DES PLANCHES.

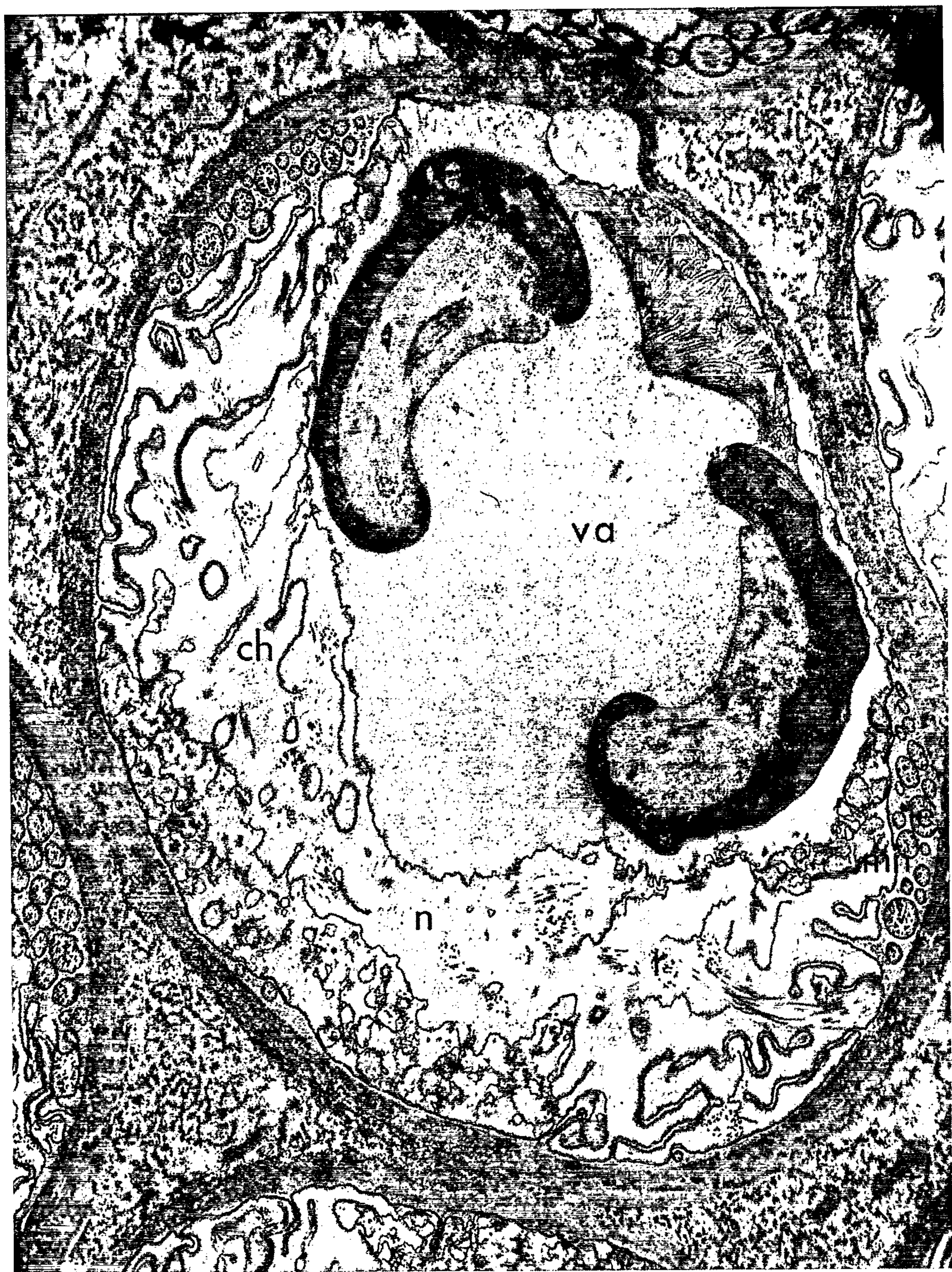
Planche I.

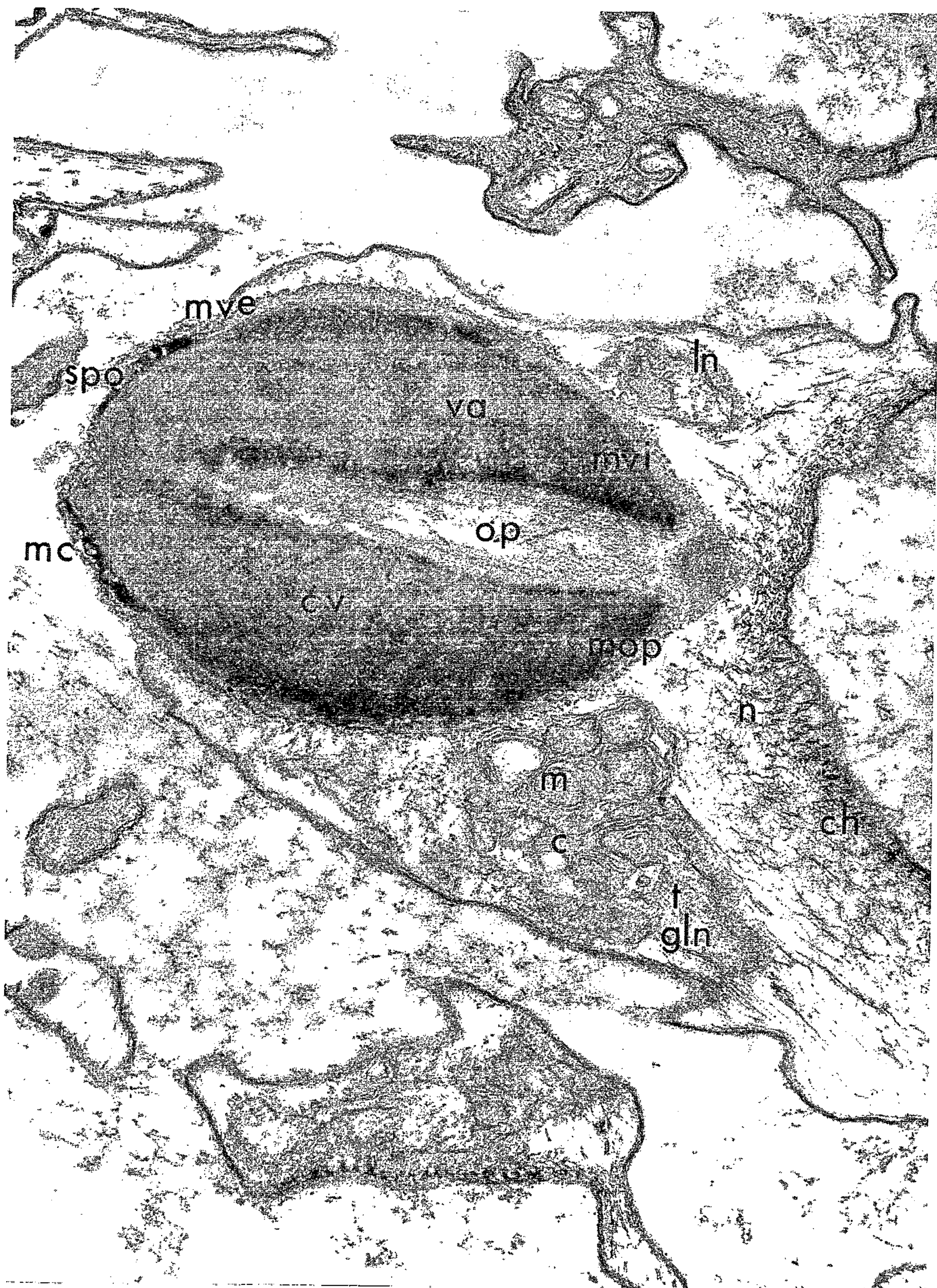
Homarus vulgaris. Une section longitudinale et quelques sections transversales de spermatozoïdes. (G × 11 000.)

Planche II.

Astacus leptodactylus. Section longitudinale. (G × 9 500.)


sap
va
p
cv
op
n


va
ch
n
mi


mve
spo
va
mvi
mcs
op
cv
mop
ln
n
m
c
ch
f
gln


m
ve
ob
mv
ln
dc
mop
n
ch
cc

Planche III.

Eupagurus bernhardus. Section longitudinale. (G × 31 000.)

Planche IV.

Carcinus mœnas. Sections obliques. (G × 39 500.)

Les particularités de ce sperme, en dehors des variations spécifiques (4) (dont l'Écrevisse marque le terme extrême, *pl.* II), sont donc nombreuses et insignes. Elles sont d'autant plus intéressantes qu'elles semblent liées au dynamisme de cette cellule qui ne peut se comprendre que dans son état physiologique ultime, c'est-à-dire au cours de sa dévagination (mécanisme de fécondation) dont nous présenterons bientôt un exemple.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2226.
(2) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4076.
(3) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3762.
(4) P. Chevallier et P. Maillet, *Colloque annuel*, S. F. M. E., Marseille, 1965, p. 38.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

CYTOLOGIE. — *Ultrastructure du spermatozoïde de la Moule* (Mytilus perna *von Ihering*) (1). Note (*) de Mlle **Christiane Bourcart**, MM. **Roger Lavallard** et **Pierre Lubet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le spermatozoïde de *Mytilus perna*, étudié au microscope électronique, possède un long acrosome de structure complexe, comprenant en particulier un système de formations périphériques denses. Un filament axial, rigide, présentant un aspect fibreux et une striation transversale de périodicité variant de 130 à 150 Å, est inséré dans une différenciation sous-acrosomique et s'enfonce dans la masse nucléaire.

Les nombreux travaux relatifs à la réaction acrosomiale chez les *Mytilidæ* ne comportent pas une étude détaillée du spermatozoïde, pourtant indispensable à l'interprétation de ce phénomène. Les spermatozoïdes, fixés *in situ* dans la glande génitale au stade III_A (2), mesurent de 4,3 à 5,5 μ, de l'extrémité apicale de l'acrosome à la base de la pièce, intermédiaire. L'ensemble formé par les quatre parties, acrosome, noyau, pièce intermédiaire, flagelle, est entouré par une membrane plasmique épaisse de 70 à 80 Å.

L'acrosome : sa forme rappelle celle d'un entonnoir, la partie évasée tournée vers le noyau, le col à l'extrémité arrondie dirigée vers l'avant. Cette structure atteint 3 à 3,5 μ de long (*fig.* 1). La membrane plasmique

Explication des Figures.

Légendes : *a*, différenciations périphériques denses de la base de l'acrosome; *Cd*, centriole distal; *Cp*, centriole proximal; *c. r.*, couche réticulée; *F*, filament axial; *Fl*, flagelle; *f*, formations annulaires de la base de la pièce intermédiaire; *M*, mitochondrie; *M. a.*, membrane acrosomique; *M. n.*, double membrane nucléaire; *M. p.*, membrane plasmique; N, noyau.

La longueur du trait dans l'angle inférieur gauche de chaque planche indique l'équivalence du micron. Les micrographies proviennent de tissu fixé soit à l'acide osmique 2 % dans l'eau de mer, soit à l'acide osmique — tampon acétate véronal (*fig.* 1, 6 et 11), inclus dans l'épikote et contrasté par l'acétate d'uranyle et le citrate de plomb.

Planche I (G × 40 000).

Fig. 1. — Vue d'ensemble d'un spermatozoïde en coupe longitudinale.

Fig. 2, 3, 4 et 5. — Coupes transversales passant par les différents niveaux numérotés de la figure 1.

Planche II (G × 38 000).

Fig. 6. — Coupe longitudinale de la pièce intermédiaire montrant la disposition des deux centrioles.

Fig. 7. — Coupe longitudinale perpendiculaire à la précédente.

Fig. 8. — Coupe transversale de la pièce intermédiaire passant par le centriole proximal.

Fig. 9. — Coupe transversale de la pièce intermédiaire passant par le centriole distal.

Fig. 10. — Coupe transversale de la pièce intermédiaire, au niveau de passage des structures triples en structures doubles.

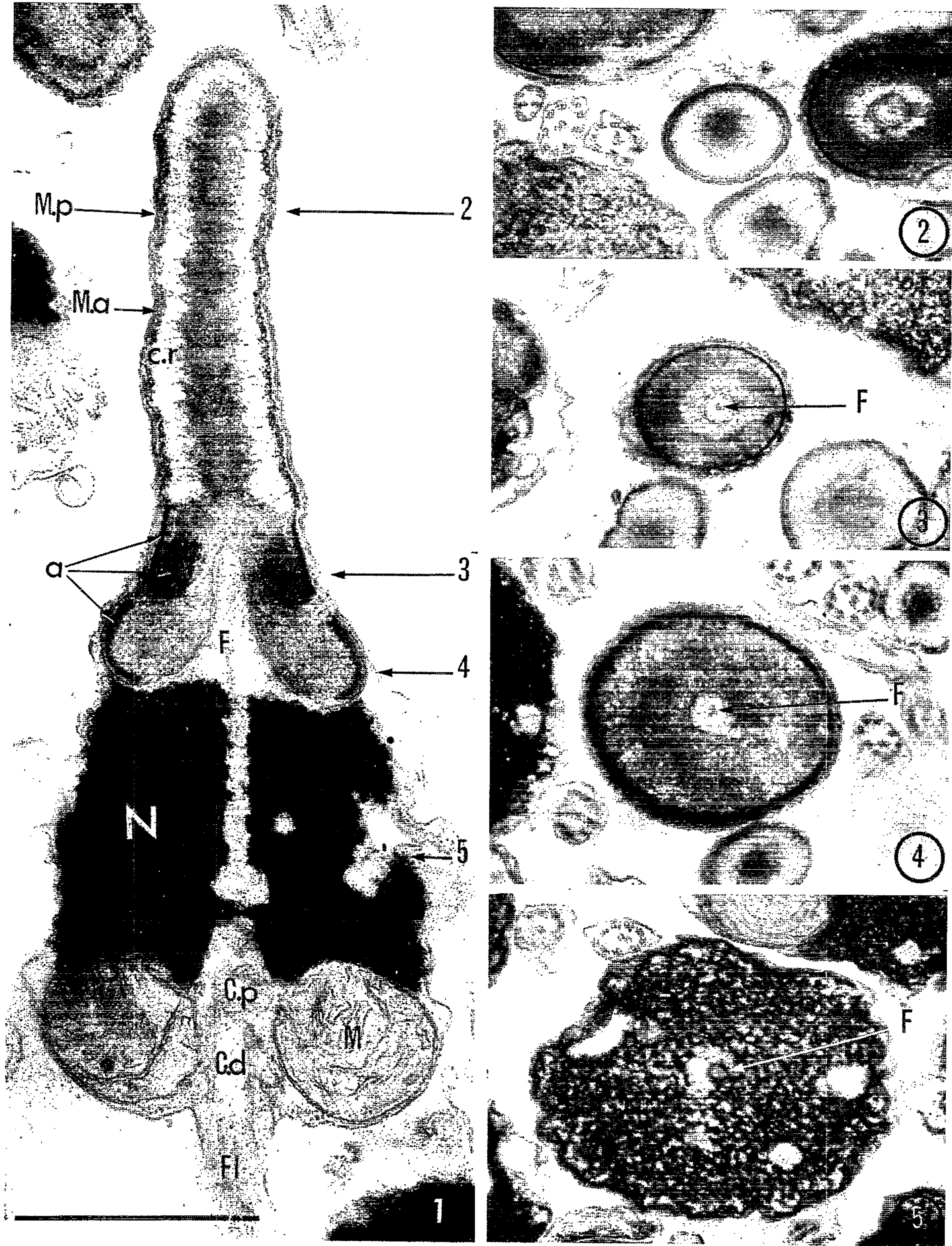
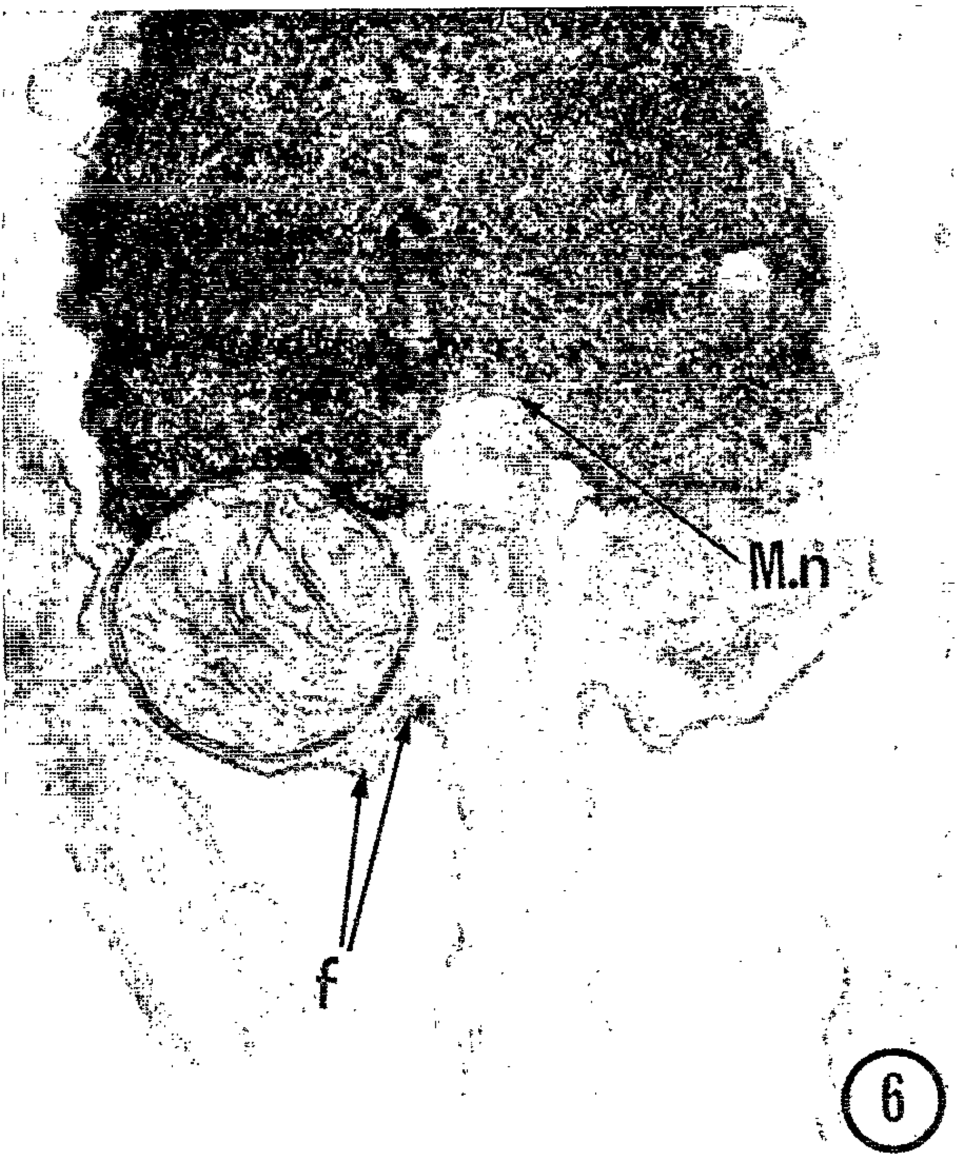
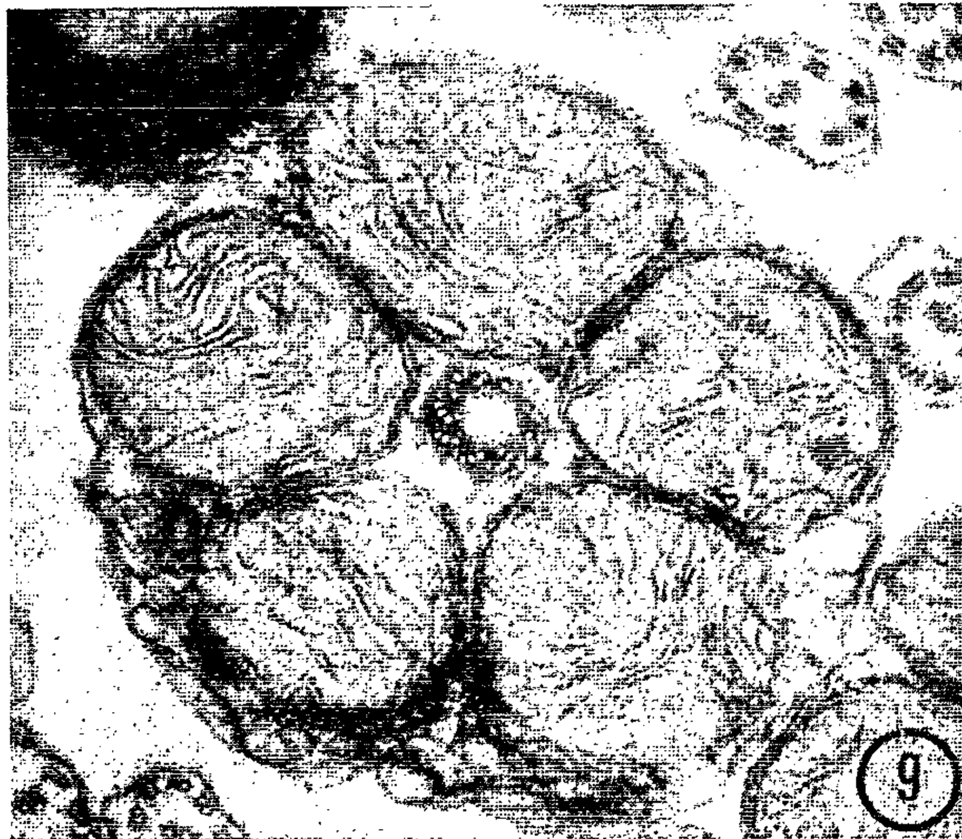

M.p
M.a
c.r
a
F
N
C.p
C.d
M
Fl
2
3
4
5
1
F
F
F
2
3
4
5

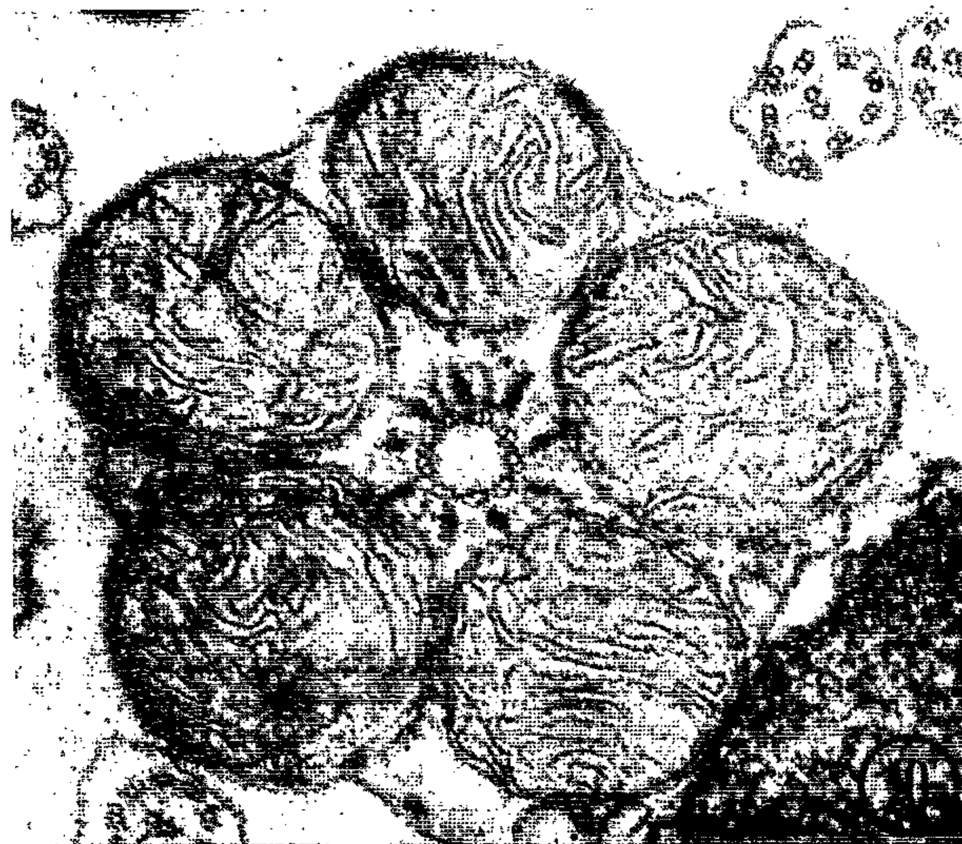
PLANCHE II.

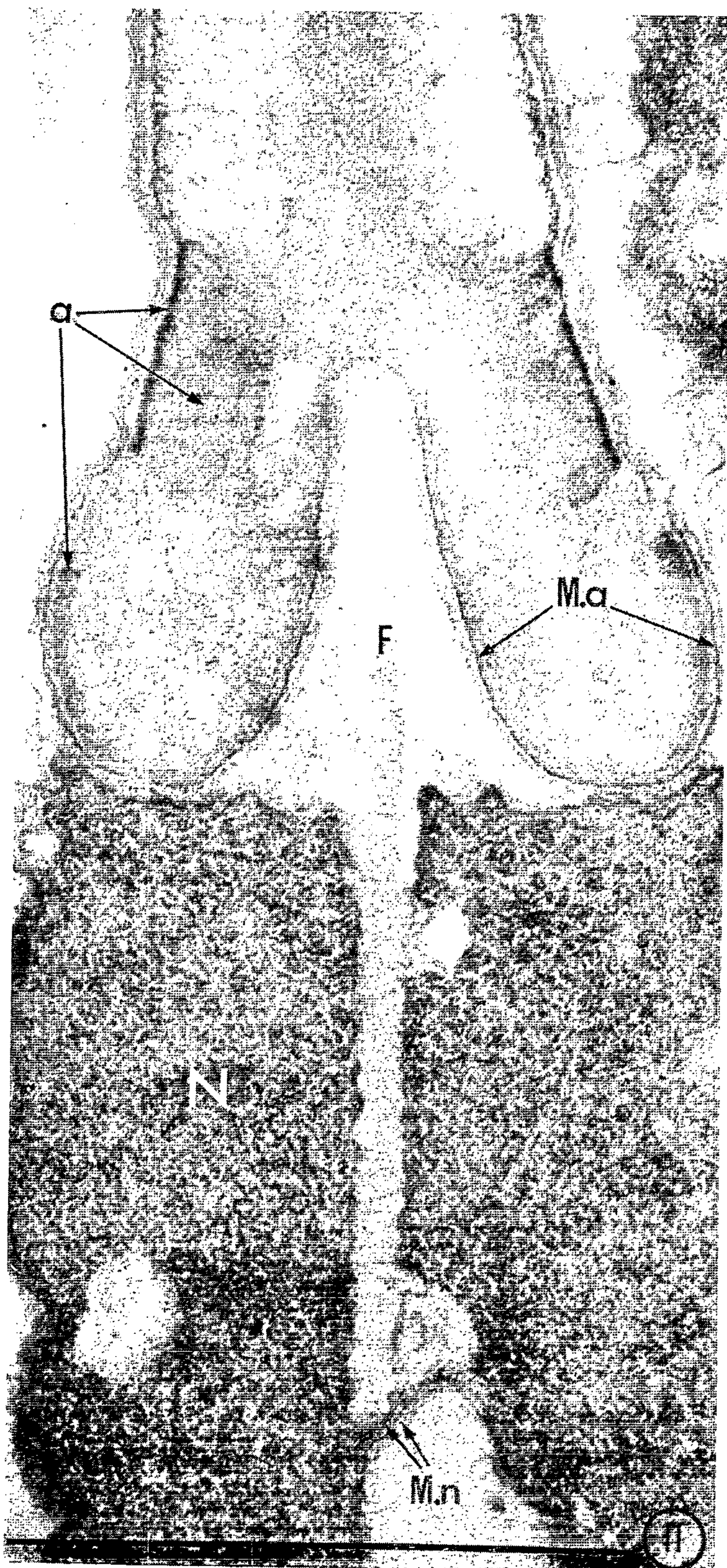











a
M.a
F
N
M.n
11


12


13

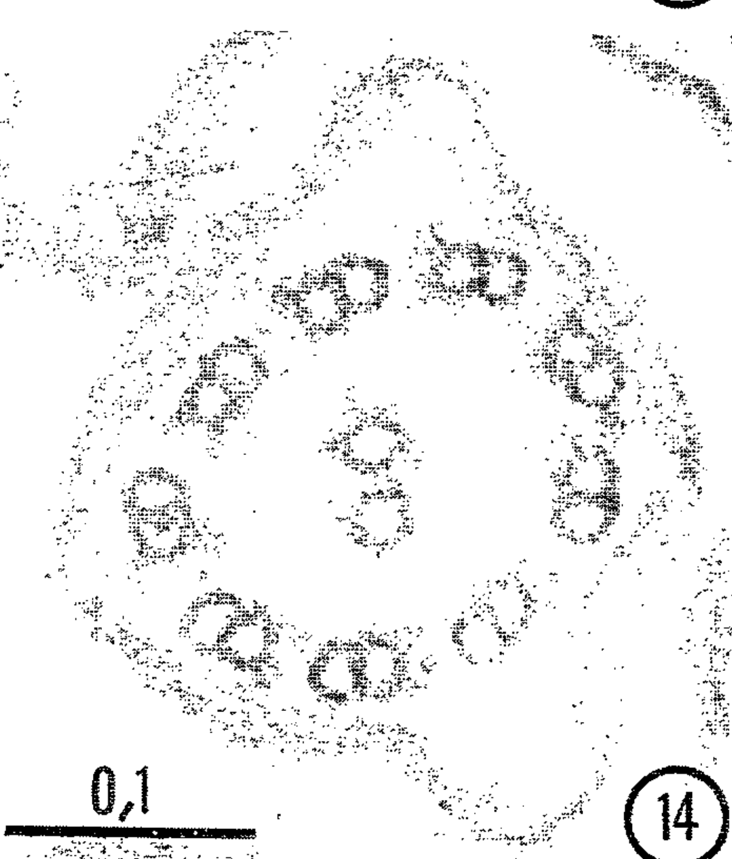

14
0,1

Planche III.

Fig. 11. — Coupe longitudinale de spermatozoïde montrant l'insertion du filament axial entre la base du noyau et l'invagination sous-acrosomique (G × 82 000).

Fig. 12. — Coupe du centriole proximal (G × 200 000).

Fig. 13. — Coupe du centriole distal au niveau de passage des structures triples en structures doubles (G × 200 000).

Fig. 14. — Coupe transversale d'un flagelle montrant la disposition typique en une paire centrale de filaments et neuf filaments périphériques (G × 200 000).

est doublée intérieurement par la membrane acrosomique, de densité semblable, mais d'une épaisseur sensiblement plus grande. Le col, ou région antérieure, occupe les 2/3 de l'acrosome; son diamètre moyen est de 0,5 μ; une gaine externe, de 0,15 μ d'épaisseur, se différencie de l'extérieur vers l'intérieur en un liséré très dense émettant un réseau radial ténu, qui traverse une substance de densité électronique très faible. Une substance finement granuleuse et moyennement dense occupe l'axe du col et se retrouve dans la base de l'acrosome (*fig.* 1 et 2). Au col fait suite un tronc de cône, creux sur les 4/5 de sa hauteur, constitué par une invagination de la membrane acrosomique; son diamètre maximal varie de 1 à 1,2 μ, tandis que sa région antérieure se présente en général comme une légère constriction par rapport à la base du col, ce qui suggère une structure plus rigide. En effet, les sections longitudinales et transversales (*fig.* 1, 3, 4 et 11) montrent un anneau antérieur externe (0,4 μ de hauteur, 120 Å d'épaisseur), très opaque aux électrons, semblant faire suite à la différenciation dense de la couche réticulée du col.

Cette couche est doublée intérieurement par une deuxième différenciation concentrique, moins haute (0,3 μ) mais plus épaisse (0,1 à 0,15 μ) et d'une densité électronique plus faible (*fig.* 3). La zone la plus large de l'acrosome montre une différenciation externe dont la densité est semblable à celle de l'anneau le plus interne précédemment décrit; son épaisseur est de 300 Å environ. L'espace compris entre ces formations périphériques denses et la membrane acrosomique est occupé par un matériel faisant suite à la substance axiale du col. Son aspect parfois lacunaire peut être consécutif à la fixation. Cette même substance entre en contact avec la membrane acrosomique dans la zone de séparation des deux systèmes annulaires denses. C'est en outre à ce niveau que la membrane plasmique s'écarte peu à peu de la membrane acrosomique pour suivre le contour de la masse nucléaire.

La masse nucléaire se présente comme un cylindre ou un tronc de cône dont le plus grand diamètre atteint la hauteur, soit en moyenne 1,4 μ; elle est entourée par une double membrane dont les deux éléments sont en général étroitement accolés, ou bien séparés quand le liquide fixateur est hypotonique par rapport au tissu vivant. Les coupes longitudinales axiales de la tête spermatique montrent une invagination cylindrique

antérieure de la double membrane nucléaire, qui affecte la presque totalité de la hauteur du noyau et vient à la rencontre d'une dépression hémisphérique postérieure. A ce niveau, on distingue les deux doubles membranes antérieure et postérieure à proximité l'une de l'autre (*fig.* 11). Il est difficile de se prononcer quant à la structure de la masse chromosomique dont l'aspect varie selon la nature du liquide fixateur utilisé. Le noyau conserve pourtant un aspect spongieux plus ou moins dense. Des zones claires dans le matériel chromatinien sont également décrites chez d'autres espèces ([3]), zones dont l'origine est supposée consécutive à la fixation.

L'espace conique ménagé entre la base évasée de l'acrosome et le noyau est occupé par un réseau très lâche et de faible densité. Cet espace est en continuité avec la mince couche cytoplasmique périnucléaire comme chez *Barnea candida* ([3]). Une structure axiale occupe l'invagination intranucléaire, depuis le fond jusqu'au sommet de l'espace sous-acrosomique. Cet axe central, à rapprocher de structures nommées « filament chromatique » ([4]) ou « corps axial » ([5]), se présente comme une baguette rigide de 2 μ de long, 600 à 730 Å à sa base, et 300 Å au sommet. Ce filament montre une striation transversale dont la périodicité varie de 130 à 150 Å. A cette striation, se surimpose un aspect fibreux dans le sens longitudinal.

D'après les figures 1 et 6, on peut soupçonner le filament strié de se prolonger au-delà du noyau, dans la pièce intermédiaire, mais il n'est pas possible de l'affirmer comme dans le cas de l'Huître ([5]). L'extrémité antérieure du filament est soudée à une différenciation périphérique de l'espace sous-acrosomial (*fig.* 11). Cette différenciation, à l'aspect légèrement strié, suit le contour interne de la base de l'acrosome et semble diaparaître dans la zone étroite qui met en rapport l'espace sous-acrosomial et la gaine cytoplasmique périnucléaire.

La pièce intermédiaire : une couronne de cinq mitochondries sphériques (très rarement quatre) entoure le système centriolaire. Le diamètre de chaque mitochondrie varie de 0,7 à 0,8 μ. Les crêtes mitochondriales atteignent les 2/3 du diamètre d'une sphère, et sont souvent dilatées ou même bifurquées à leur extrémité distale. L'appareil centriolaire occupe tout l'axe de la pièce intermédiaire; il se compose, en accord avec les données classiques, d'un centriole proximal incliné sur le plan transversal suivant un angle de 15° environ, et d'un centriole distal, orienté exactement selon l'axe longitudinal du spermatozoïde. Ce centriole distal constitue le corps basal d'un long flagelle (*fig.* 6 et 7). Le centriole proximal est un cylindre creux de 2 μ de long, dont les diamètres extérieur et intérieur sont respectivement de 0,25 et 0,09 μ. Le centriole distal a une hauteur de 0,16 à 0,25 μ, jusqu'au niveau de transition avec le flagelle. Le diamètre externe varie de 0,20 à 0,25 μ, le diamètre interne de 0,09 à 0,1 μ. Les parois centriolaires sont constituées de neuf séries de trois tubules inclus dans une matrice dense (*fig.* 7, 8 et 12). Les figures 10 et 13 montrent une section transversale du centriole distal au niveau de transition des structures

triples en structures doubles [6]. Les sections longitudinales (*fig.* 6 et 7) montrent deux structures dont la présence est constante, formations circulaires, l'une située entre la membrane plasmique et la base de la couronne mitochondriale, de texture granuleuse et de section mal définie, l'autre, plus interne, plus ou moins accolée à la membrane plasmique, à l'endroit où celle-ci se coude brusquement pour suivre le contour du flagelle. Cette deuxième structure a une section mieux définie; elle est également plus dense et homogène. Une formation vacuolaire de même disposition est décrite chez l'Annélide *Hydroides* [7].

Le flagelle, très long, montre en coupe transversale (*fig.* 14) la disposition typique en une paire de fibres centrales et neuf fibres périphériques, chacune constituée de deux subfibrilles dont l'une porte un ou deux prolongements denses [8]. Vers l'extrémité du flagelle, les fibres périphériques dont le nombre diminue progressivement, ne présentent plus qu'une structure tubulaire unique.

Les spermatozoïdes observés ont été fixés avant leur éjaculation. On peut supposer qu'ils subissent des modifications de structure même avant la réaction acrosomique. Cependant la précédente description rappelle le schéma général [9] et la description réalisée chez *Mytilus edulis* [10].

La substance axiale de l'acrosome, comme le « granule acrosomique » chez *Hydroides* [7], la « particule acrosomique » chez l'oursin [11] ou le « granule central » chez *Asterias* [12] est constituée d'un matériel dense entouré par une épaisse couche de faible densité. L'espace sous-acrosomique et le filament axial peuvent être comparés au « tube acrosomique » du spermatozoïde de *Barnea candida* qui contient une « substance fibrillaire à orientation longitudinale », au « corps axial » de l'Huître et à la série des tubules situés entre la masse nucléaire et le granule acrosomique chez *Hydroides*; mais dans ces trois exemples aucune striation transversale n'a été observée. Un travail est en cours afin de préciser les rapports possibles du filament axial avec la pièce intermédiaire d'une part, avec la zone sous-acrosomique d'autre part.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) H. von Ihering, *Revista do Museu Paulista*, 2, 1897, p. 73-113.
(2) P. Lubet, *Mém. Inst. Sc. Tech. Pêches Maritimes*, Paris, 23, 1959, p. 396-545.
(3) J. J. Pasteels et E. de Harven, *Arch. Biologie*, Liège, 73, 1962, p. 445-463.
(4) P. P. Grassé et O. Tuzet, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 608.
(5) P. S. Galtsoff et D. E. Philpott, *J. Ultrastr. Research*, 3, 1960, p. 241-253.
(6) I. R. Gibbons, *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, 2, 1960, p. 929-933.
(7) A. L. Colwin et L. H. Colwin, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 10, 1961, p. 211-230.
(8) B. A. Afzelius, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 269-278.
(9) J. C. Dan, *Intern. Rev. Cytology*, 5, 1956, p. 365-393.
(10) L. Nijima, *Bull. mar. biol. Stat. of Asamushi*, 11, 1963, p. 217-221.
(11) B. A. Afzelius, *Z. Zellforsch. Mikrosk. Anat.*, 42, 1955, p. 134-148.
(12) J. C. Dan, *Expertl. Cell Research*, 19, 1962, p. 13-28.

(*Département de Physiologie de la Faculté de Philosophie, Sciences et Lettres*
et *Section de Microscopie électronique de l'Université de São-Paulo, Brésil.*)

EMBRYOLOGIE. — *Culture* in vitro *d'embryons de* Scapsipedus marginatus *Afz. et Br.* (*Orthoptères, Gryllides*). Note (*) de M. **Pierre Grellet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Afin d'étudier expérimentalement l'embryologie des Gryllides, j'ai recherché les possibilités de maintien en culture *in vitro* d'embryons de *Scapsipedus marginatus* aux différents stades de leur développement.

Le développement embryonnaire de *Scapsipedus marginatus* est analogue dans ses grandes lignes à celui précédemment décrit chez *Gryllus bimaculatus* De Geer ([1]). A une température d'incubation de 30°C l'œuf se développe en 12 jours. Les embryons prélevés aseptiquement, sont cultivés en goutte pendante dans une solution isotonique de Ringer-Locke de pH 6,8 déjà utilisée chez les Acridiens ([2]).

Jusqu'à un stade correspondant à la phase de repos de la blastocinèse, stade diapause au sens de Wheeler ([3]), les embryons transplantés se désagrègent au bout de quelques heures, donnant une culture de cellules. Le vitellus n'adhère pas à l'embryon; ajouté au milieu il n'est pas utilisé. Le maintien d'un amnios intact entourant ventralement l'embryon, prolonge de 48 h la survie de celui-ci.

Des embryons prélevés à la fin du stade diapause (4 jours à 30°) peuvent être conservés 6 jours sans amnios, 8 jours avec cette annexe. A ce stade le vitellus adhère au dos de l'embryon qui l'utilise. La bandelette embryonnaire s'accroît en longueur et en largeur, les appendices s'allongent et

Explication des Figures.

Fig. 1. — Embryon prélevé sans amnios à la fin du stade diapause de la blastocinèse (4 jours à 30°C).

Fig. 2. — Le même après 4 jours de culture.

Fig. 3. — Coupe transversale au niveau du premier segment abdominal d'un embryon à la fin du stade diapause (*v*, vitellus; *vp*, vitellophage; *p*, paroi dorsale provisoire; *e*, embryon revêtu de la première cuticule embryonnaire; *a*, amnios; *c. a.*, cavité amniotique).

Fig. 4. — Embryon au début de la phase catatrepsis de la blastocinèse (5 jours à 30°C) (*v*, vitellus; *s*, séreuse; *a*, amnios; *c. a.*, cavité amniotique).

Fig. 5. — Le même après 1 h de culture.

Fig. 6. — Le même après 3 h de culture.

Fig. 7. — Embryon prélevé après la blastocinèse (5 jours 1/2 à 30°C).

Fig. 8. — Le même après 1 jour de culture.

Fig. 9. — Le même après 5 jours de culture

(*a*, amnios; *s*, séreuse; *bv*, bouchon vitellin; *st*, stomodeum; *m*, mesenteron; *pr*, proctodeum).

se segmentent. Les contractions des parois latérales du corps apparaissent sous forme d'ondes rythmiques parcourant l'embryon de l'extrémité abdominale vers la partie céphalique. Une étude histologique de ces

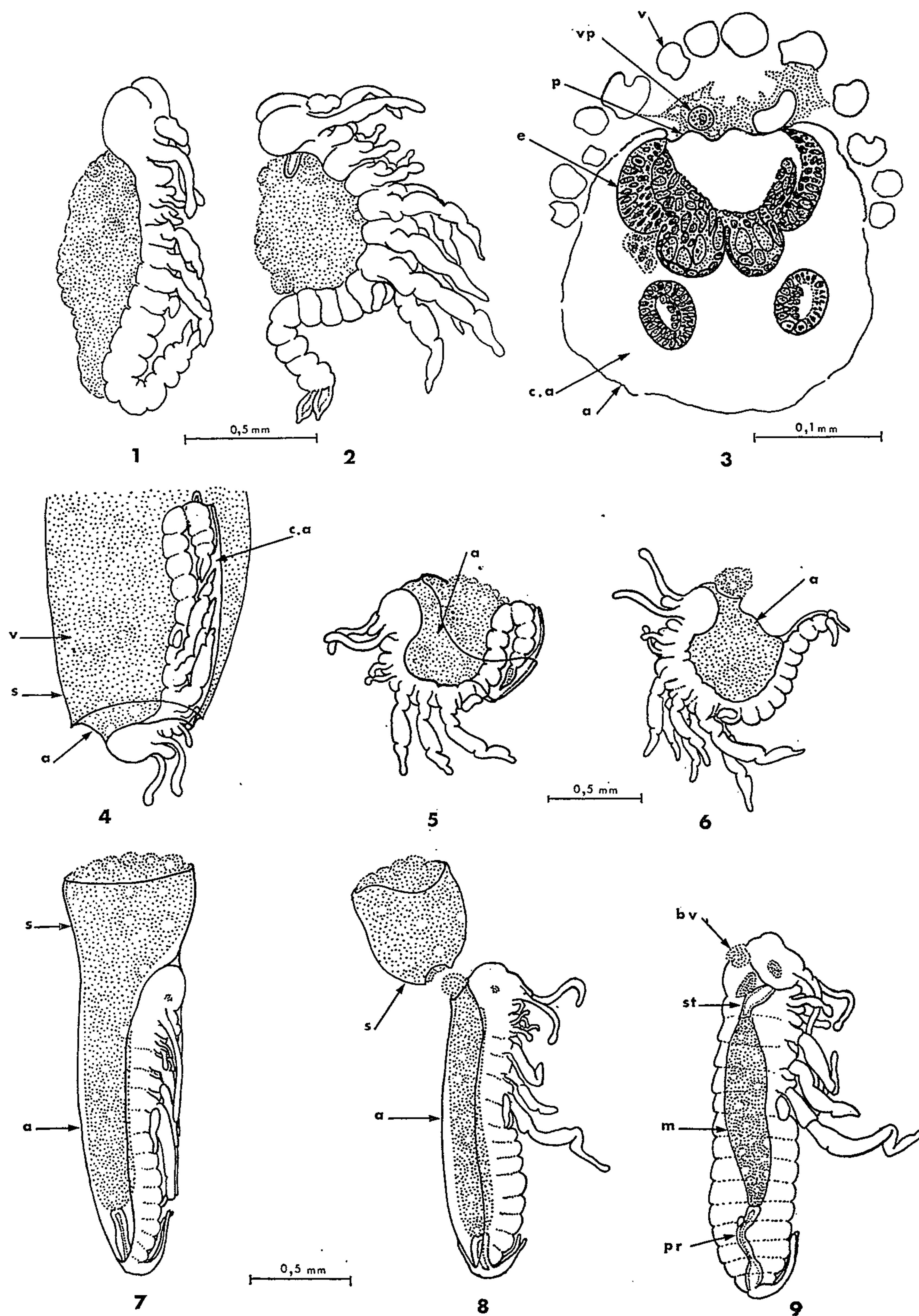


Fig. 1 à 9.

embryons montre que leur faculté de maintien en culture est due : 1° à la présence de la première cuticule embryonnaire sécrétée alors par l'ectoderme et qui recouvre l'embryon ventralement; 2° à la formation de la paroi dorsale provisoire qui a pris naissance d'abord au niveau du proctodeum, puis du stomodeum, et qui n'est complète qu'à ce stade. A cette membrane adhèrent de nombreux vitellophages qui forment une trame cytoplasmique enrobant le vitellus à son contact. L'embryon est alors protégé de toutes parts et peut assimiler le vitellus transplanté, grâce aux vitellophages.

Des embryons prélevés à ce stade de leur développement avec un amnios intact, bien que maintenus 8 jours en culture, se montrent incapables de sortir de la cavité amniotique. Les contractions seules de l'embryon ne suffisent pas, ce qui prouve la nécessité de la rétraction de la séreuse et de la pression du vitellus, pour provoquer dans l'œuf la phase catatrepsis de la blastocinèse.

Des embryons engagés dans la phase catatrepsis et dont la partie céphalique fait saillie hors de la cavité amniotique, ou des embryons amenés expérimentalement à ce stade, subsistent 10 jours en culture. Par ses propres mouvements de contraction, l'embryon effectue en 3 h sa sortie de l'amnios, et demeure recourbé autour de la masse de vitellus adhérant à sa partie dorsale. *In ovo*, le redressement de l'embryon en fin de blastocinèse est provoqué par le vitellus s'engouffrant dans la cavité formée par l'amnios alors dorsal. En culture, l'amnios de lui-même se recourbe dorsalement et vient enrober la masse vitelline. Si une partie de la séreuse est transplantée avec l'amnios, elle s'en détache lorsque l'amnios a terminé l'enrobement du vitellus. De tels embryons utilisent leur vitellus, s'allongent, leurs appendices atteignent leur taille normale et se segmentent. L'œil se pigmente, l'intestin moyen s'organise et la fermeture dorsale de l'ectoderme progresse plus avant. Au bout de 4 jours de culture, l'embryon mue. Je n'ai cependant pu obtenir d'embryon prêt à éclore à partir de ce stade.

Des embryons prélevés après la blastocinèse se montrent beaucoup plus résistants. Dans tous les cas l'amnios se ferme dans la région antéro-dorsale, la séreuse s'en sépare. Le vitellus est utilisé, l'embryon se développe normalement, l'ectoderme se ferme sur l'amnios dorsalement, les contractions des parois latérales du corps s'amplifient, les contractions cardiaques apparaissent, l'œil se pigmente et la mue intervient après 3 jours de culture. De tels embryons subsistent 12 jours en culture, sans toutefois parvenir au dernier stade embryonnaire (absence de soies, non-pigmentation des téguments).

Des embryons ayant effectué leur blastocinèse, et prélevés intacts, sans rupture de l'amnios ni de la séreuse, ont un développement normal en culture. J'ai pu les conserver 15 jours, sans pour cela les voir atteindre

le dernier stade embryonnaire précédant l'éclosion. Je pense que pour parvenir à ce dernier stade, l'embryon a un besoin d'air qui n'est pas satisfait dans le milieu utilisé, bien qu'il soit changé tous les jours. Des essais de prélèvement de tels embryons, et de culture à l'air en chambre humide n'ont pas encore fourni de résultats satisfaisants.

En résumé :

— Avant la sécrétion de la première cuticule embryonnaire, les embryons en culture ne présentent qu'une survie de quelques heures.

— Après la formation de cette cuticule, la culture est possible durant des périodes d'autant plus longues que l'embryon est plus âgé.

— La présence de l'amnios améliore la durée de culture. La membrane dorsale provisoire permet une meilleure condition de culture, par sa protection et la possibilité d'utilisation du vitellus par ses vitellophages.

— Le vitellus est indispensable avec la solution de culture utilisée. Il suffit à couvrir les besoins de l'embryon pendant une période assez étendue pour permettre l'étude de l'organogenèse.

— L'embryon est incapable d'assurer *in vitro* sa sortie de la cavité amniotique dans les conditions de l'expérience. La phase catatrepsis de la blastocinèse se poursuit intégralement si elle est amorcée.

— Après la blastocinèse, l'embryon présente un développement normal, bien qu'à un rythme plus lent qu'*in ovo*, jusqu'à l'avant-dernier stade embryonnaire qui ne peut être dépassé. La première mue embryonnaire s'effectue normalement *in vitro*.

— La culture *in vitro* d'embryons de Gryllides, améliorée par l'utilisation de milieu nutritif approprié, permettra une meilleure étude de l'organogenèse, et offrira de nombreuses possibilités d'embryologie expérimentale peu encore pratiquée chez les Insectes.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) P. Grellet, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 95, 1961, p. 613-643.
(2) N. S. Mueller, *Developmental Biology*, 8, 1963, p. 222-240.
(3) W. M. Wheeler, *J. Morph.*, 8, 1893, p. 1-160.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e et Collège de France, Laboratoire de Physique atomique et moléculaire.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Troubles de croissance osseuse au cours de lésions du système nerveux chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Jean Schowing** et Mme **Josette Celers**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'interposition d'un écran entre les somites et le bourgeon de patte de l'embryon de Poulet détermine l'apparition de pattes harmonieusement développées, mais réduites et inertes, par suite de l'absence d'innervation. Ce phénomène ne se produit pas dans le cas de troubles uniquement vasculaires.

Certains auteurs se sont préoccupés de savoir si le système nerveux joue un rôle dans la morphogenèse du membre. Hamburger (1939) (1) a pratiqué des greffes cœlomiques de bourgeons d'aile et de patte d'embryon de Poulet de 48 à 72 h d'incubation, et il a obtenu par ce moyen des membres bien différenciés, même si l'innervation en est absente. Toutefois, les transplants, bien que normalement intégrés à l'embryon-hôte, sont plus petits que les membres en place, à quelques exceptions près. On peut supposer que le trouble de croissance est lié à l'absence d'innervation. Mais il est aussi permis de penser que les transplants n'ont pas été irrigués dès leur introduction dans le cœlome de l'hôte. Ce retard de vascularisation peut être la cause de la réduction générale des membres ainsi développés. Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence du système nerveux sur la croissance du membre *in situ*. Est-il possible d'empêcher sélectivement l'innervation du bourgeon de membre ? Cette absence d'innervation est-elle à l'origine des troubles de croissance ?

Nos expériences ont porté sur le bourgeon de membre postérieur de l'embryon de Poulet. Nous opérons à environ 75 h d'incubation, soit au stade de l'apparition du bourgeon caudal. A ce stade, la paroi cœlomique de l'embryon est parfaitement visible. Elle se présente comme un repli membraneux que l'on peut étirer latéralement. La circulation est très active, il convient de laisser les embryons à l'air libre pendant un certain temps de manière à provoquer par refroidissement un ralentissement circulatoire notable.

D'après Hamburger, le nerf crural dérive des ganglions 23 à 25; le nerf sciatique, des ganglions 25 à 29 (*fig.* 1). Nous commençons par ouvrir le cœlome du côté droit, puis d'avant en arrière, nous séparons le bourgeon de membre de l'ensemble somitique, suivant une technique déjà utilisée pour les excisions d'encéphale embryonnaire (1961) (2). Nous faisons la section immédiatement en arrière des artères omphalo-mésentériques (niveau de la 21e paire de somites) et la prolongeons jusqu'au niveau approximatif de la 32e paire de somites (*fig.* 2 *a*); on évite ainsi une éventuelle régulation nerveuse à partir des ganglions antérieurs à ceux qui donnent normalement les nerfs du membre. Nous insérons ensuite un

écran fait de membrane coquillière et taillé en rectangle dans la fente ainsi pratiquée (*fig.* 2 *b*). Les embryons sont remis en incubation 1 h après l'intervention. 80 embryons ont été opérés, 42 ont survécu. Ils ont été extraits entre 10 et 14 jours d'incubation.

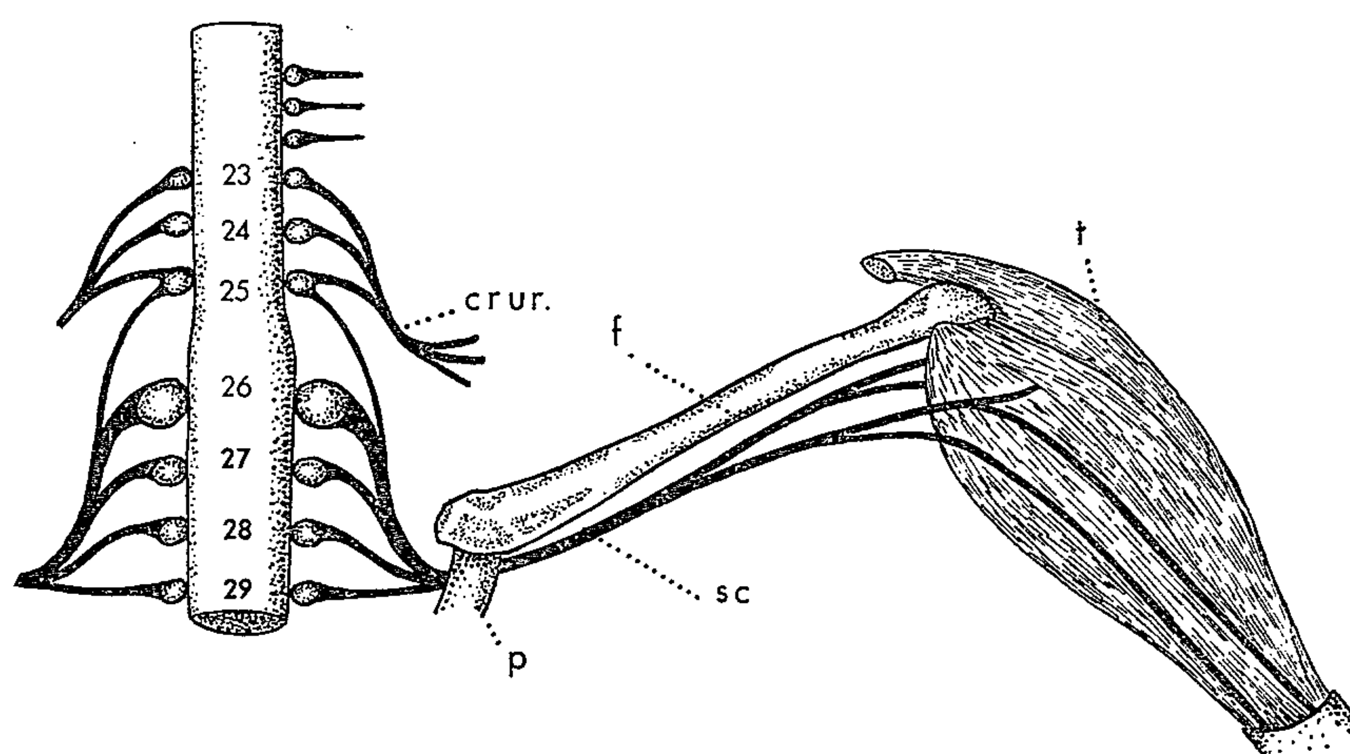


Fig. 1. — Schéma montrant l'innervation de la patte chez l'embryon de Poulet (d'après Hamburger). *f*, fémur; *p*, ceinture pelvienne; *t*, muscle tibial; *crur.*, nerf crural; *sc.*, nerf sciatique.

Parmi ces 42 embryons, 5 présentent des malformations diverses, rattachées le plus souvent à la phocomélie. La patte est réduite à un moignon portant un ou plusieurs doigts de taille et de position variables. Dans deux cas, les malformations sont bilatérales. Du fait que le côté gauche n'a

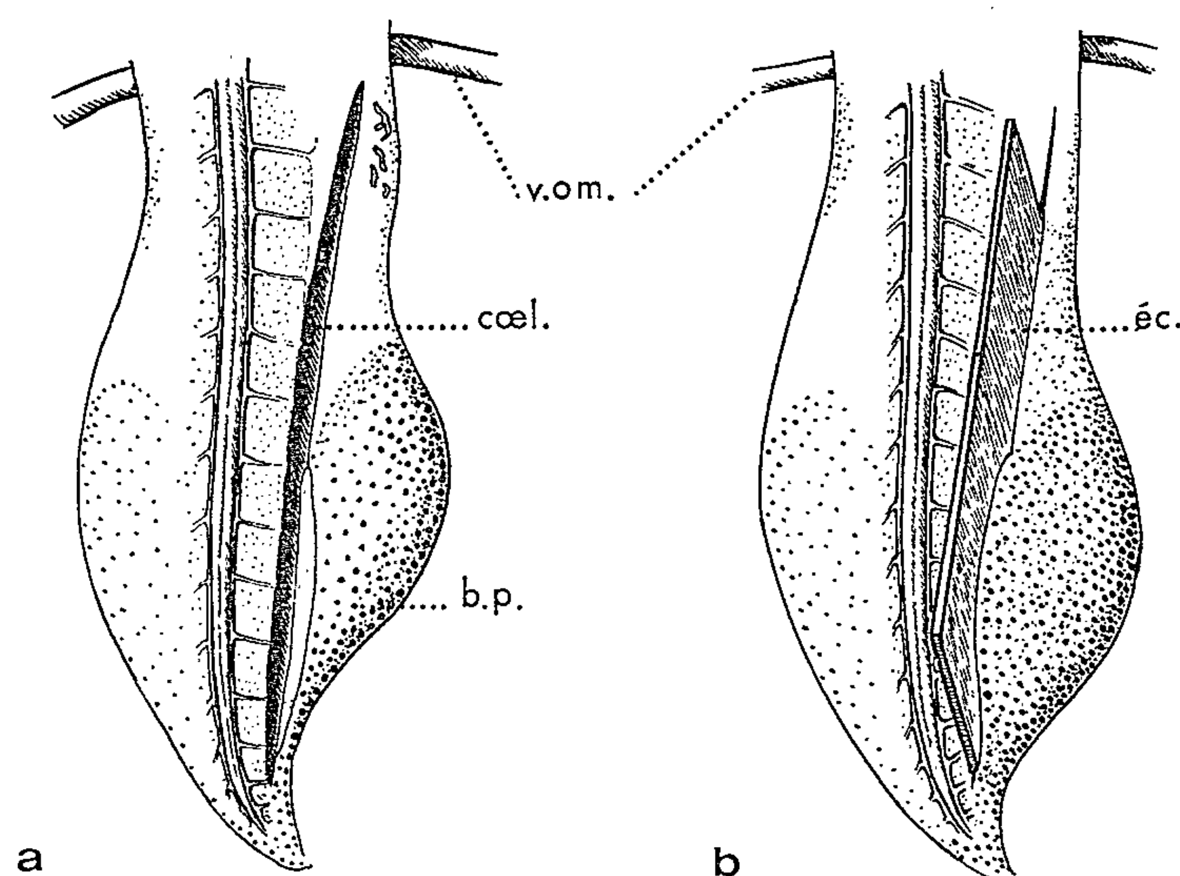


Fig. 2. — Schéma de l'intervention; *a*. après ouverture du cœlome; *b*. après insertion de l'écran. *v. om.*, vaisseaux omphalo-mésentériques; *cœl.*, cœlome; *b. p.*, bourgeon de patte; *éc.*, écran.

subi aucun dommage au cours de l'intervention, il n'est pas certain que les anomalies relevées dans ces deux cas soient la conséquence de celle-ci. Un autre embryon a la patte droite normale en longueur et en motilité.

34 embryons ont la patte droite plus petite que la patte gauche qui sert de témoin. Elle est harmonieusement développée, quoique grêle (*fig.* 3 et 4), et comprend tous ses articles (*fig.* 5 et 6). Elle présente dans certains cas un traumatisme au niveau de la cuisse avec torsion du fémur. Ce caractère n'est pas constant et se retrouve chez quelques témoins. Il est vraisemblablement lié à l'opération. Dans tous les cas, la patte est inerte, ce qui met en évidence l'absence d'innervation motrice.

Cette absence d'innervation est-elle la cause du raccourcissement général du membre, ou bien doit-on incriminer la perturbation circulatoire due à la mise en place de l'écran lors de l'intervention ?

Deux séries de témoins ont été adjointes à la série expérimentale dans le but de créer des lésions vasculaires sans entraver l'innervation.

Dans la première série, le protocole expérimental est identique au précédent, mais l'écran est retiré 24 h après sa mise en place, c'est-à-dire au 4e jour de l'incubation. Lorsque nous le retirons, nous lésons les vaisseaux sanguins qui se sont établis dans le mésenchyme cicatriciel entourant l'écran. Par ailleurs, les enveloppes embryonnaires se sont soudées à la partie libre de celui-ci. Leur déchirure et l'hémorragie produite sont deux facteurs importants de mortalité. Ainsi, sur 60 embryons opérés, 48 sont morts, 12 ont évolué, 7 sont parfaitement normaux. 4 ont la patte droite réduite harmonieusement et sont identiques aux embryons expérimentaux, un autre présente une malformation localisée à la cuisse et consécutive à la lésion opératoire.

Dans la seconde série de témoins, une section identique à celle effectuée dans la série expérimentale est pratiquée, soit au 3e, soit au 4e, soit même aux 3e et 4e jours de l'incubation, mais aucun écran n'y est introduit. Dans tous ces cas, les lésions vasculaires sont au moins égales, sinon plus importantes que dans la première série de témoins.

70 embryons ont été ainsi opérés, 39 sont morts, 31 ont été observés. Parmi ceux-ci, 24 embryons sont normaux, les 7 autres présentent des malformations segmentaires sans hypotrophie globale ni suppression de

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 3. — Embryon de 14 jours ayant subi l'intervention de la figure 2. Noter le raccourcissement de la patte droite opérée, comparée à la patte gauche normale.

Fig. 4. — Pattes gauche et droite d'un même embryon après dissection. Noter l'aspect grêle de la patte droite.

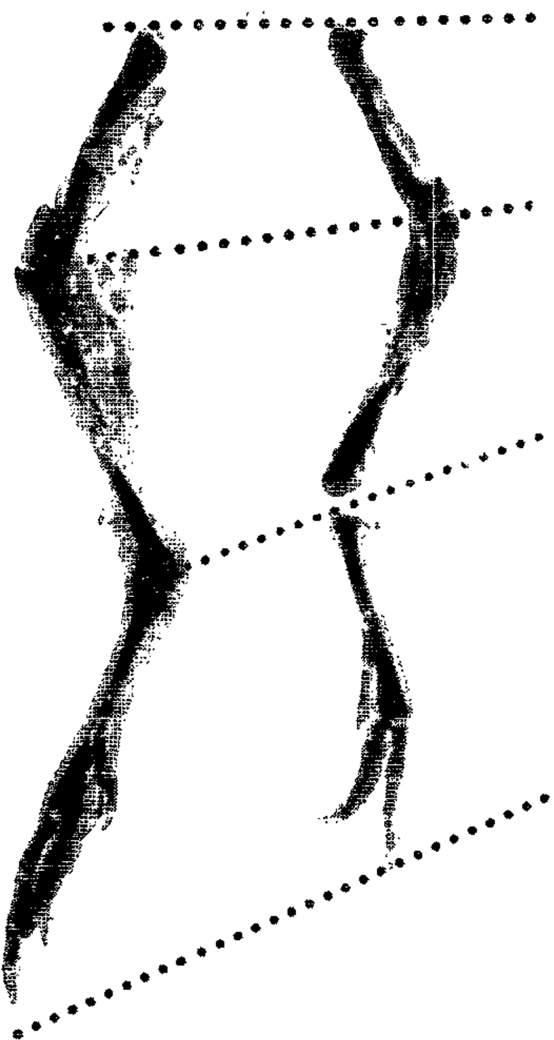
Fig. 5. — Les mêmes que dans la figure précédente après coloration et éclaircissement. Le squelette est harmonieusement développé.

Fig. 6. — Pattes d'un embryon opéré, après coloration et éclaircissement. Les lignes de rapport indiquent approximativement le raccourcissement.


3


4


5


6

la motilité. Il semble donc que dans tous ces cas, l'innervation ait pu s'établir normalement. Les malformations segmentaires observées sont certainement consécutives à l'opération qui a traumatisé le bourgeon de patte à sa base.

En résumé, l'interposition entre les somites et le bourgeon de membre d'un écran suffisamment important pour limiter la pénétration des fibres nerveuses détermine l'apparition d'une patte harmonieusement développée, mais réduite et inerte. L'absence de motilité atteste que les nerfs n'ont pu franchir dans des conditions normales l'obstacle qui leur a été opposé. Si l'on provoque des lésions vasculaires sans entraver l'innervation, les embryons ont, soit une patte correctement développée, soit une patte très malformée, différente de la patte petite mais harmonieuse obtenue par interposition de l'écran. Chez les sujets comme chez les témoins, on assiste en général à une différenciation complète du bourgeon de membre. Nous retrouvons donc les conclusions de Hamburger. Mais lorsqu'il y a suppression de l'innervation, la croissance se poursuit anormalement, la patte grandit mais reste de taille réduite. Ce phénomène ne se produit pas dans le cas de troubles uniquement vasculaires, alors que l'hémorragie est beaucoup plus importante que chez les sujets.

En conclusion, le système nerveux n'est pas indispensable à la différenciation du membre, par contre il est nécessaire à la croissance normale. Par quel mécanisme agit-il ? Est-ce l'influx nerveux qui conditionne la croissance, ou bien les filets nerveux émettent-ils une substance somatotrope diffusible dans le membre ? Ce nouveau problème n'est pas encore élucidé.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) V. HAMBURGER, *J. Exp. Zool.*, 80, 1939, p. 347-389.
(2) J. SCHOWING, *J. Embryol. exp. Morphol.*, 9, nº 2, 1961, p. 326-334.

(*Institut d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S.,*
Société d'Études et de Soins pour les Enfants poliomyélitiques.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les propriétés migratrices des cellules germinales de gonades embryonnaires différenciées, chez l'embryon de Poulet, en culture* in vitro. Note (*) de M. **Régis Dubois**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'attraction du jeune épithélium germinatif est mise à l'épreuve sur les lignées germinales mâle et femelle de gonades embryonnaires différenciées. Les gonocytes mâles quittent activement les greffons testiculaires âgés de 8 et 12 jours d'incubation et colonisent l'épithélium germinatif de l'hôte. Ces cellules ont donc conservé leur sensibilité à l'effet attractif du territoire sexuel présomptif, et leur pouvoir migrateur. En ce qui concerne la lignée germinale femelle le phénomène tend à disparaître à partir du 8e jour de l'incubation : seuls, quelques très rares gonocytes répondent au stimulus attractif de l'hôte.

Nous avons démontré l'attraction que le jeune épithélium germinatif exerce sur les cellules germinales primordiales du croissant germinal [1]. Ce pouvoir attractif s'exerce également sur les gonocytes primaires de jeunes gonades indifférenciées : ces cellules conservent leur pouvoir migrateur après plusieurs jours d'évolution dans la glande sexuelle [2]. *Dans le présent travail, nous avons éprouvé le stimulus attractif du jeune épithélium germinatif sur les gonocytes de gonades embryonnaires des deux sexes, au moment de la différenciation sexuelle (7 jours et demi au 8e jour de l'incubation), et après cette différenciation (12 et 13e jours de l'incubation).*

Méthodes. — Les méthodes utilisées ont été indiquées dans notre Note précédente [2]. Rappelons seulement que nous prélevons une mince

Explication des Figures.

Fig. 1 (ExC 88/TG 8). — Cellule germinale mâle quittant le fragment de testicule de 8 jours et migrant vers l'épithélium germinatif étranger. Remarquer l'aspect amoeboïde du cytoplasme. 20 h de culture (G × 700).

Fig. 2 (ExC 65/TG 8). — Cellules germinales provenant du fragment de testicule de 8 jours et pénétrant dans l'épithélium germinatif de l'hôte. 18 h de culture (G × 700).

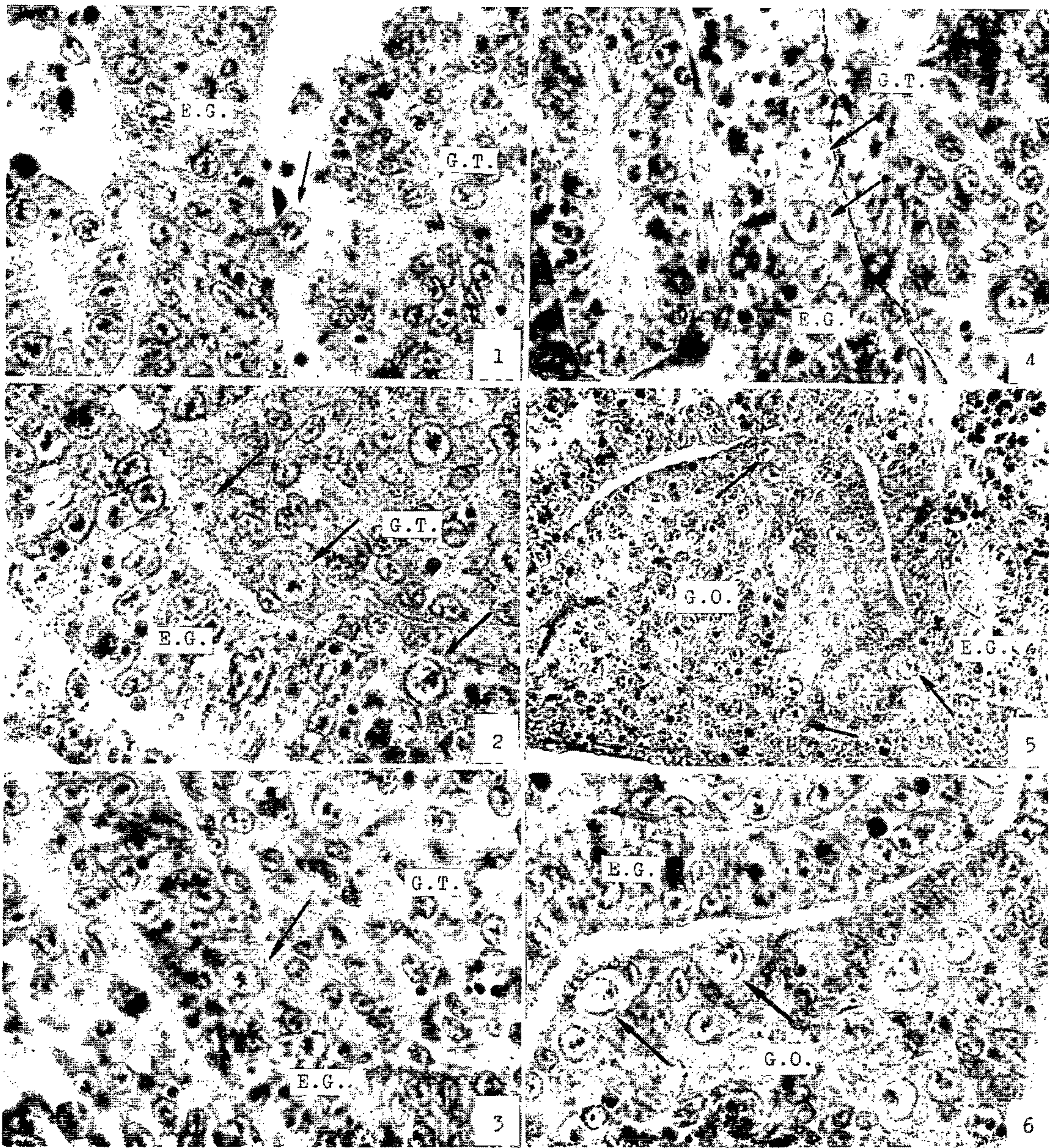
Fig. 3 (ExC 88/TG 8). — Stade terminal de la migration amorcée en figure 1; ici, la cellule germinale d'origine testiculaire est installée dans l'épithélium germinatif de l'embryon plus jeune (G × 700).

Fig. 4 (ExC 22/TG 12). — Deux cellules germinales d'un fragment de testicule du 12e jour de l'incubation ont émigré et colonisé l'épithélium germinatif de l'hôte plus jeune. 20 h de culture (G × 700).

Fig. 5 (ExC 58/OG 8). — Cas d'une association avec un fragment d'ovaire du 8e jour de l'incubation. La figure montre des cellules germinales femelles qui n'ont pas émigré, bien que favorablement placées. 18 h de culture (G × 400).

Fig. 6 (ExC 58/OG 8). — Même cas que précédemment. Une telle image histologique peut s'interpréter comme une tendance à la migration. Dans cet exemple, l'épithélium germinatif de l'hôte n'a été colonisé que par une cellule germinale (*cf.* tableau) (G × 700).

(E. G., épithélium germinatif; G. T., greffon testiculaire; G. O., greffon ovarien. Les flèches indiquent les gonocytes.)


E.G.
G.T.
1
G.T.
E.G.
4
G.T.
E.G.
2
G.O.
E.G.
5
G.T.
E.G.
3
E.G.
G.O.
6

lanière de gonade gauche (ovaire ou testicule) d'un embryon normal, et que nous l'introduisons, *non dissociée*, dans la cavité cœlomique d'un embryon préalablement stérilisé aux rayons X et ayant atteint le stade d'une trentaine de paires de somites. L'ensemble est disposé sur le milieu de culture de Wolff et Haffen ([3]), les temps de culture variant entre 15 et 20 h. L'épithélium germinatif controlatéral sert de témoin pour le critère de stérilité.

RÉSULTATS. — A. *Résultats numériques.* — Les dénombrements des gonocytes dans nos séries expérimentales sont consignés dans le tableau I.

L'interprétation de ces données conduit aux remarques suivantes :

— lorsque le greffon est de nature testiculaire, il se produit un exode important des cellules germinales mâles hors du fragment fertile. Malgré des temps de culture relativement courts, cette émigration est suivie d'une colonisation nette, parfois considérable, de l'épithélium germinatif de l'hôte par les gonocytes d'origine testiculaire;

— lorsque le greffon est de nature ovarienne, la migration des éléments germinaux est beaucoup plus faible, souvent inexistante. Dans les cas d'ovaires de 7 jours à 7 jours et demi d'incubation, les phénomènes de migration et de colonisation de l'épithélium germinatif étranger n'intéressent qu'un nombre peu important de cellules germinales femelles; néanmoins, ces processus se produisent régulièrement. A partir du 8e jour de l'incubation, il est rare de voir des cellules germinales quitter l'ovaire; sporadiquement, quelques ovogonies peuvent s'échapper et coloniser l'épithélium germinatif de l'hôte.

B. *Observations histologiques.* — 1° *Cas de la lignée germinale mâle.* — Les propriétés migratrices des cellules germinales mâles et leur aptitude à répondre au stimulus attractif du jeune épithélium germinatif proche (E.G.) sont visibles sur les images histologiques que nous présentons en planche annexe. La figure 1 montre un gonocyte mâle en migration. Il s'est libéré du fragment de testicule (G. T.); des prolongements cytoplasmiques s'accolent contre l'épithélium germinatif attractif. Cette cellule germinale en migration présente des caractères remarquablement amoeboïdes. Sur la figure 2, une cellule germinale mâle pénètre dans l'épithélium germinatif stérile de l'hôte. La figure 3 illustre le terme de la migration : nous reconnaissons un gonocyte mâle provenant du greffon testiculaire de 8 jours d'incubation et ayant pénétré dans l'épithélium germinatif proche. La figure 4 représente une association dans laquelle le fragment de testicule provient d'un embryon normal de 12 jours d'incubation : deux cellules germinales mâles sont installées dans l'épithélium germinatif étranger.

Dans les quatre exemples reproduits, les caractères cytologiques des cellules germinales sont suffisamment spécifiques et différenciés pour que nous puissions affirmer l'origine testiculaire de ces gonocytes.

2° *Cas de la lignée germinale femelle.* — Nous ne connaissons pas les raisons pour lesquelles l'activité migratrice des gonocytes femelles décroît.

TABLEAU I.

Nombre de gonocytes trouvés dans l'épithélium germinatif témoin, dans l'épithélium germinatif expérimenté (E. G.) et en migration entre l'épithélium expérimenté et le greffon (en migration).

Échantillon.	Age du greffon (jours).	Nombre de gonocytes			
			Côté expérimenté.		
		Côté témoin.	Dans E. G.	En migration.	Total.
		I. — *Greffon de nature testiculaire.*			
ExC 59	7 1/2	2	7	7	14
ExC 80	7 1/2	Stérile	53	21	74
ExC 48	8	»	7	5	12
ExC 65	8	1	58	27	85
ExC 88	8	Stérile	27	12	39
ExC 22	12	Stérile	55	5	60
ExC 20	13	»	26	13	39
Nombre moyen par embryon		0,4	33	13	46
		II. — *Greffon de nature ovarienne.*			
ExC 54	7	Stérile	6	9	15
Ex 63	7 1/2	»	0	11	11
Ex 69	7 1/2	1	9	5	14
ExC 81	7 1/2	Stérile	1	3	4
ExC 43	8	»	2	0	2
ExC 46	8	»	0	0	0
ExC 49	8	»	0	1	1
ExC 58	8	»	1	0	1
ExC 21	12	»	2	0	2
ExC 23	12	»	5	1	6
ExC 24	12	»	2	0	2
Nombre moyen par embryon		0,1	2,5	2,7	5,2

Ces cellules ont-elles perdu leur pouvoir migrateur ? ou bien sont-elles devenues insensibles au stimulus attractif de l'épithélium germinatif ? y a-t-il une influence de la structure de la gonade ? Nous illustrons par la figure 5 le cas d'une association avec un fragment d'ovaire (G. O.) du 8e jour de l'incubation. Les tissus sont sains. De nombreuses cellules germinales du greffon sont favorablement exposées à l'effet attractif du jeune épithélium germinatif. Pourtant, dans cet exemple, un seul gonocyte a été retrouvé dans l'épithélium germinatif de l'hôte; nous n'avons pas détecté de cellules germinales *en migration*; tout au plus, peut-on évoquer une tendance à la migration (*fig.* 6).

CONCLUSIONS. — Une différence apparaît entre les propriétés migratrices des gonocytes mâles et femelles, après la différenciation sexuelle.

Les cellules germinales mâles de gonades embryonnaires différenciées conservent leur pouvoir migrateur et leur sensibilité à l'effet attractif du jeune épithélium germinatif. Elles partagent ces propriétés avec les cellules germinales primordiales et avec les gonocytes primaires de gonades indifférenciées des deux sexes.

A partir du 8e jour de l'incubation, un très petit nombre de gonocytes femelles demeurent capables de coloniser un épithélium germinatif qui a conservé son pouvoir attractif sur les cellules germinales mâles.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) R. DUBOIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3904.

(2) R. DUBOIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5070.

(3) ET. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France, 49 bis, avenue de la Belle-Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine.*)

PHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'absorption intestinale et du mode d'excrétion du phosphore chez le Porc.* Note (*) de MM. **Léon Guéguen** et **Alain Rerat** ([1]), présentée par M. Jean Roche.

Des expériences de bilans effectuées sur des porcs recevant des repas marqués par ^{32}P ont permis d'évaluer l'utilisation digestive réelle du phosphore du phosphate disodique seul (60 %) ou avec un excès de calcium (36 %) et d'un phosphate aluminoferrique (18 %). L'emploi de fistules permanentes de la veine porte a permis d'étudier les variations cinétiques de la radioactivité du sang. Lorsque l'apport de calcium est important, l'excrétion urinaire de phosphore est très faible.

La nature de la source alimentaire de phosphore influe considérablement sur l'utilisation de cet élément par l'animal. Malgré les nombreux travaux effectués dans ce domaine ([7]), peu de résultats permettent d'évaluer avec certitude l'utilisation digestive réelle d'une forme de phosphore bien déterminée, et encore moins d'analyser les différences observées au niveau même des mécanismes de l'absorption du phosphore.

La méthode des bilans avec repas marqués employée sur des porcs munis de fistules permanentes de la veine porte ([4]), nous a permis d'évaluer la proportion de ^{32}P réellement absorbée et d'aborder l'étude cinétique de l'absorption intestinale du phosphore.

Conditions expérimentales. — Les expériences ont porté sur sept porcs de race Large White âgés de 3 à 5 mois et pesant de 30 à 60 kg. Trois périodes de bilans en moyenne ont été effectuées sur chaque porc, deux repas radioactifs successifs étant séparés par 2 à 3 semaines. Au total 20 essais ont été effectués dont 12 essais avec prélèvements de sang de la veine porte.

Les animaux ont été maintenus en cages à métabolismes, les fèces et l'urine étant recueillis 3 fois, puis 2 fois par jour, pendant des périodes de 7 jours.

Des prélèvements de 10 ml environ de sang de la veine porte ont été effectués périodiquement après l'administration orale de ^{32}P (10 à 12 prélèvements pendant 10 h). Les dosages du phosphore et du potassium ainsi que les mesures de radioactivité ont été faits sur les solutions obtenues après minéralisation de la prise de sang et d'échantillons représentatifs de fèces et d'urine.

Les animaux ont consommé par jour 1200 à 1800 g d'un aliment concentré complet contenant 7 g de calcium et 5 g de phosphore par kilogramme de matière sèche. Le phosphore marqué (environ 100 μCi par repas expérimental) a été administré, mélangé au repas du matin, sous l'une des trois formes suivantes :

— ^{32}P sous forme de trace de phosphate disodique;

— ^{32}P sous forme de trace de phosphate disodique dans l'aliment concentré surchargé en carbonate de calcium (Ca/P = 5), l'animal recevant

cette surcharge de calcium 3 jours avant et 6 jours après le repas expérimental.

— ^{32}P sous forme de phosphate aluminoferrique (irradié durant 24 h en réacteur [2]) et dans lequel l'absence d'autres radionuclides a été contrôlée avant l'emploi). Deux cas ont été étudiés, les animaux recevant soit le phosphate irradié seul et en faible quantité dans le repas expérimental, soit, en plus de la dose unique de phosphate irradié, un supplément de phosphate aluminoferrique stable permettant d'assurer pendant plusieurs jours environ la moitié de l'apport total de phosphore.

Résultats et discussion. — *Vitesse de transit digestif de* ^{32}P *ingéré.* — Les courbes représentant l'excrétion cumulée de ^{32}P dans les fèces ont l'allure indiquée sur la figure 1. L'excrétion fécale de ^{32}P endogène étant très faible chez les porcs utilisés, il est possible de situer exactement les

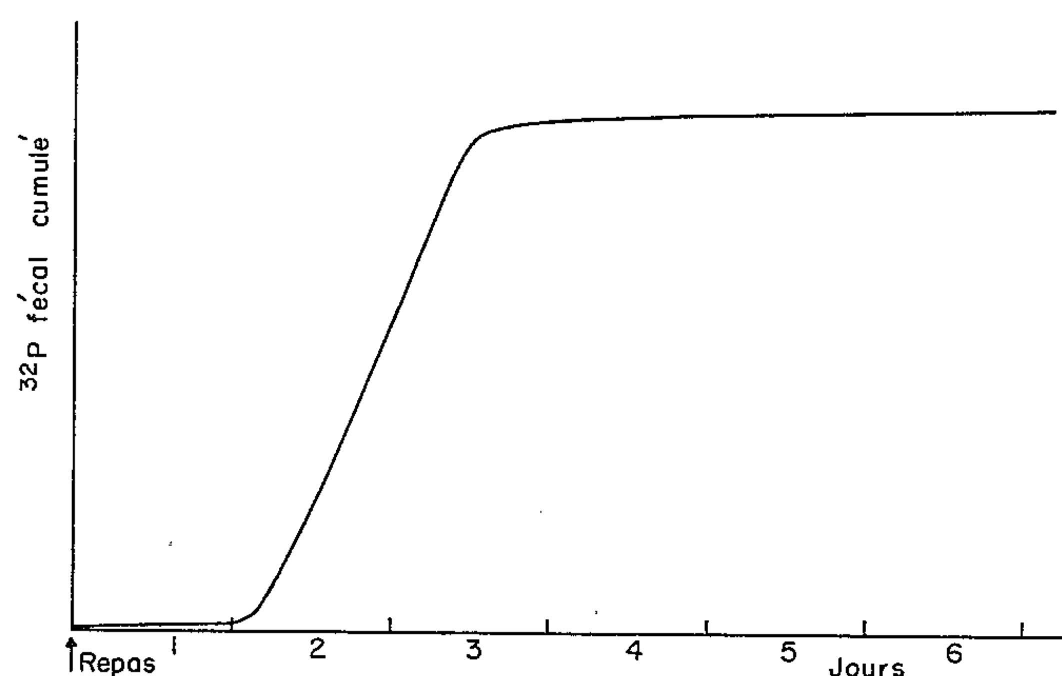


Fig. 1. — Évolution de l'excrétion fécale cumulée de ^{32}P après un repas marqué.

changements de pente de cette courbe et donc de localiser le début de sortie (au bout de 30 h en moyenne) et la fin de sortie (au bout de 62 h en moyenne) de ^{32}P du repas. Chez le Veau consommant du lait nous avions estimé la durée totale de transit digestif de ^{32}P ingéré à 90 h environ [8].

Utilisation digestive réelle de ^{32}P. — Au bout de 7 jours après le repas, l'excrétion fécale de ^{32}P ingéré est terminée (*fig.* 1) et la proportion absorbée de la dose ingérée peut donc être calculée par différence (les pertes fécales endogènes étant négligeables). Ainsi, les coefficients d'utilisation digestive réelle (tableau I) sont de 60 % pour le phosphate disodique seul, 36 % pour le phosphate disodique avec excès de calcium (significativement différent du précédent à $P = 0{,}05$) et de 18 % pour le phosphate aluminoferrique (significativement différent du précédent à $P = 0{,}05$). La faible utilisation digestive du phosphate aluminoferrique ne semble pas due à la surcharge d'aluminium et de fer puisque les résultats obtenus sont les mêmes lorsque ^{32}P est apporté sous forme d'une dose-trace de phosphate.

Mode d'excrétion de ^{32}P. — La proportion moyenne de la dose excrétée dans l'urine est de 12 % pour le phosphate disodique seul et de 7 % pour le phosphate aluminoferrique (l'écart entre ces deux moyennes n'étant pas significatif à P = 0,05). Par contre, l'excrétion urinaire de ^{32}P devient très faible (0,8 % de la dose) lorsque l'apport de calcium est important. Cette économie de phosphore, paradoxalement obtenue par un excès de calcium, a déjà été observée chez le Porc ([6]) et surtout chez le Rat [([3]), ([9])]; elle pourrait s'expliquer, notamment, par un ralentissement de l'activité des parathyroïdes (provoqué par une faible élévation de la calcémie) entraînant une meilleure réabsorption tubulaire du phosphore. Ainsi, la rétention du phosphore absorbé étant beaucoup plus efficace dans le cas d'un régime riche en calcium (tableau I), la différence entre les proportions retenues de la dose ingérée, avec ou sans excès de calcium, n'est pas significative (à P = 0,05).

TABLEAU I.

Influence de la nature du phosphate ingéré sur l'utilisation digestive et métabolique de ^{32}P *par le Porc.*

Phosphate ingéré.	Absorbé % ingéré.	Urinaire % ingéré.	Retenu % ingéré.	Retenu % absorbé.
$^{32}PO_4HNa_2$........	60,4 ± 5,7(*)	11,9 ± 2,0	48,5 ± 4,9	80,4 ± 2,6
$^{32}PO_4NHa_2$ + Ca...	36,0 ± 6,8	0,8 ± 0,2	35,2 ± 6,9	97,3 ± 0,3
^{32}P (Al, Fe).......	18,4 ± 0,8	7,2 ± 0,7	11,2 ± 1,2	60,0 ± 4,5

(*) Écart-type de la moyenne.

Évolution de la radioactivité sanguine. — Les courbes de la figure 2 indiquent l'évolution de la radioactivité moyenne dans le sang de la veine porte, radioactivité rapportée au potassium sanguin (relativement constant

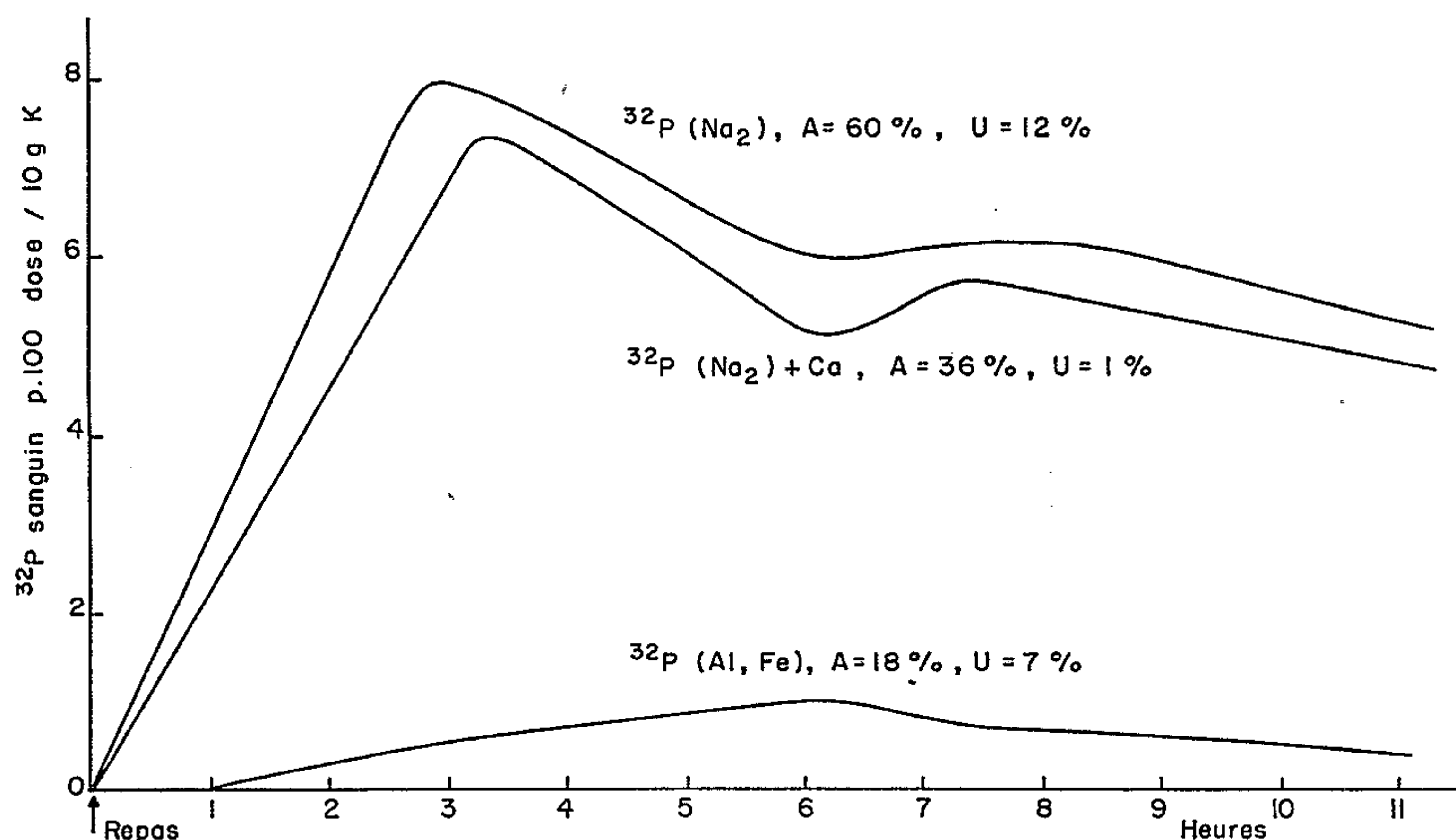


Fig. 2. — Évolution de la radioactivité du sang de la veine porte après un repas marqué (A, absorbé % ingéré; U, urinaire % ingéré.)

et représentatif de l'hématocrite chez le Porc) et exprimée en pourcentage de la dose ingérée. En général, le sang est marqué au bout de 15 mn environ et le maximum de radioactivité est atteint 2 à 3 h après le repas. Puis la radioactivité diminue et s'accroît de nouveau 6 à 8 h après le repas, ce qui traduit peut-être une discontinuité de la vidange stomacale. Toutefois, dans le cas du phosphate aluminoferrique, la radioactivité n'apparaît dans le sang qu'au bout d'une heure après le repas et le maximum (faible) n'est atteint qu'après 5 à 6 h seulement.

Une interprétation complète de ces variations nécessiterait une meilleure connaissance des différentes voies par lesquelles la radioactivité absorbée quitte le sang (fixation osseuse, urine, endogène intestinal). Toutefois, l'examen des courbes de la figure 2 permet déjà de constater que, ni l'excrétion urinaire de phosphore, ni la hauteur du maximum obtenu dans le sang, ne peuvent être utilisées indépendamment comme tests de l'absorption intestinale de phosphore. En effet, d'une part l'excrétion urinaire peut être importante lorsque l'absorption est faible (phosphate aluminoferrique), d'autre part, la hauteur du pic sanguin dépend en grande partie de l'importance de l'excrétion urinaire, qui empêche ou provoque l'accumulation de radioactivité dans le sang (cas du phosphate disodique avec ou sans excès de calcium). Le test rapide du maximum de radioactivité dans le sang, déjà utilisé chez l'Homme pour apprécier l'absorption relative du calcium (5), ne peut donc être valable que lorsque les vitesses de sortie du radioisotope du sang vers l'urine (et peut-être vers l'os et l'intestin) sont constantes.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme P. Camus, Mlle C. Colin et M. J. C. Marcilloux.

(2) Le Département de Protection sanitaire du C. E. A. nous a permis de faire irradier nos échantillons à Saclay.

(3) M. Apfelbaum et L. Brigant, *J. Physiol.*, Paris, 56, 1964, p. 727.
(4) M. Arsac et A. Rerat, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 2, 1962, p. 335.
(5) L. V. Avioli, J. E. Mc Donald, R. A. Singer et P. H. Henneman, *J. Clin. Invest.*, 44, 1965, p. 128.
(6) R. K. Berry et M. C. Bell, *J. anim. Sc.*, 20, 1961, p. 433.
(7) L. Gueguen, *Ann. Zootech.*, 10, 1961, p. 177.
(8) L. Gueguen, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 3, 1963, p. 243.
(9) C. W. Vermeulen, *Feder. Proc.*, 18, 1959, p. 1096.

(Institut National de la Recherche agronomique, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE. — *Variations de cycle en cycle de la composition du gaz alvéolaire chez l'Homme.* Note (*) de MM. **Pierre Dejours, René Puccinelli** (†), **Jacques Armand** et Mlle **Monique Dicharry**, présentée par M. Léon Binet.

Dans la mesure où les conditions ambiantes (température, pression, composition du gaz inspiré) et les conditions physiologiques (phase digestive, activité physique et psychique, position debout ou couchée) sont stables, pendant quelques heures au plus, on admet que la composition du gaz alvéolaire est constante [1]. Cette notion de constance de composition du gaz alvéolaire n'implique pas son immutabilité. Comme toute grandeur biologique, les pressions alvéolaires de l'oxygène et de l'anhydride carbonique doivent présenter, au cours d'une séquence de cycles ventilatoires, des variations aléatoires ou périodiques. Les techniques récentes d'analyse rapide des gaz respiratoires permettent de préciser la dispersion naturelle de ces variables.

Méthodes. — Les expériences ont été faites chez trois sujets, une femme et deux hommes, confortablement installés en position demi-couchée, portant un masque sur lequel est fixé un pneumotachographe de faible résistance (0,8 cm d'eau.l^{-1}.s); le volume total de l'espace mort instrumental est de l'ordre de 30 ml. Un prélèvement continu de gaz (70 ml.mn^{-1}) est pratiqué entre le masque et le pneumotachographe. Ce gaz est continuellement analysé par un spectromètre de masse à deux collecteurs [2], l'un pour le gaz carbonique, l'autre pour l'oxygène. Dans certaines expériences, la pression de gaz carbonique est mesurée à l'aide d'un analyseur rapide à infrarouge.

Après une période de repos complet d'au moins 15 mn, sans assoupissement, le volume respiré, obtenu par l'intégration électrique du pneumotachogramme et les pressions partielles de l'oxygène et de l'anhydride carbonique de l'air respiré sont enregistrés pendant quelques minutes. Les variables suivantes sont mesurées à chaque cycle ventilatoire successif : le volume courant, V_T; la période respiratoire, T; les pressions alvéolaires de O_2 et de CO_2 en fin d'expiration, $P_{A_{O_2}}$ et $P_{A_{CO_2}}$. Le débit ventilatoire, $\dot{V}$, le quotient respiratoire de l'air alvéolaire expiré, R_A, et le coefficient de corrélation entre $P_{A_{CO_2}}$ et $P_{A_{O_2}}$ et le coefficient de régression $b(y/x)$ de $P_{A_{CO_2}}$ en $P_{A_{O_2}}$ sont calculés.

Résultats. — *a.* La dispersion de $P_{A_{CO_2}}$ est moindre que celle de $P_{A_{O_2}}$ (tableau I et figure). Si, au lieu de mesurer les pressions alvéolaires de O_2 et de CO_2 en fin d'expiration, on mesure les pressions existant après une durée d'expiration fixe ou bien après un volume expiré donné, les valeurs moyennes et les dispersions des gaz alvéolaires sont pratiquement les mêmes.

b. Les points représentatifs de la composition du gaz alvéolaire sur le diagramme P_{CO_2}, P_{O_2} [(3), (4)] figurent un nuage de points de forme elliptique dont l'axe principal croise les droites de quotient respiratoire, 0,75, 0,80, etc. D'ailleurs, le coefficient de régression de $P_{A_{CO_2}}$ en $P_{A_{O_2}}$ [$b(y/x)$] est très inférieur à la pente réelle des droites de quotient respiratoire.

TABLEAU I.

Sujet	V_T ml BTPS	T sec	$\dot{V}$ ml BTPS .mn⁻¹	$P_{A_{CO_2}}$ mm Hg	$P_{A_{O_2}}$	$P_{I_{O_2}}-P_{A_{O_2}}$	RA	r	b y/x
M.D. n = 49	471 53,8 11,4 %	5,70 0,60 10,5	5.010 632 12,6	37,6 0,59 1,6	103,8 1,65	44,6 1,65 3,7	0,808 0,026 3,2	-0,747	-0,262 0,091
D.P. n = 116	532 37,3 7,0 %	5,17 0,57 11,0	6.020 641 10,7	40,6 0,65 1,6	100,3 2,07	50,3 2,07 4,1	0,768 0,028 3,6	-0,793	-0,247 0,055
R.P. n = 86	573 128 22,3 %	7,05 1,06 15,0	4.860 769 15,8	43,9 0,72 1,6	96,0 2,52	52,7 2,52 4,8	0,795 0,033 4,2	-0,836	-0,237 0,062

La signification des symboles est indiquée à la fin du paragraphe concernant les méthodes. Dans chaque case, *de haut en bas* : moyenne arithmétique, écart-type et coefficient de variation.

c. Le tableau montre également l'importante variabilité de cycle en cycle du volume courant, de la période ventilatoire et du débit ventilatoire. Il existe une corrélation significative entre le volume courant, V_T,

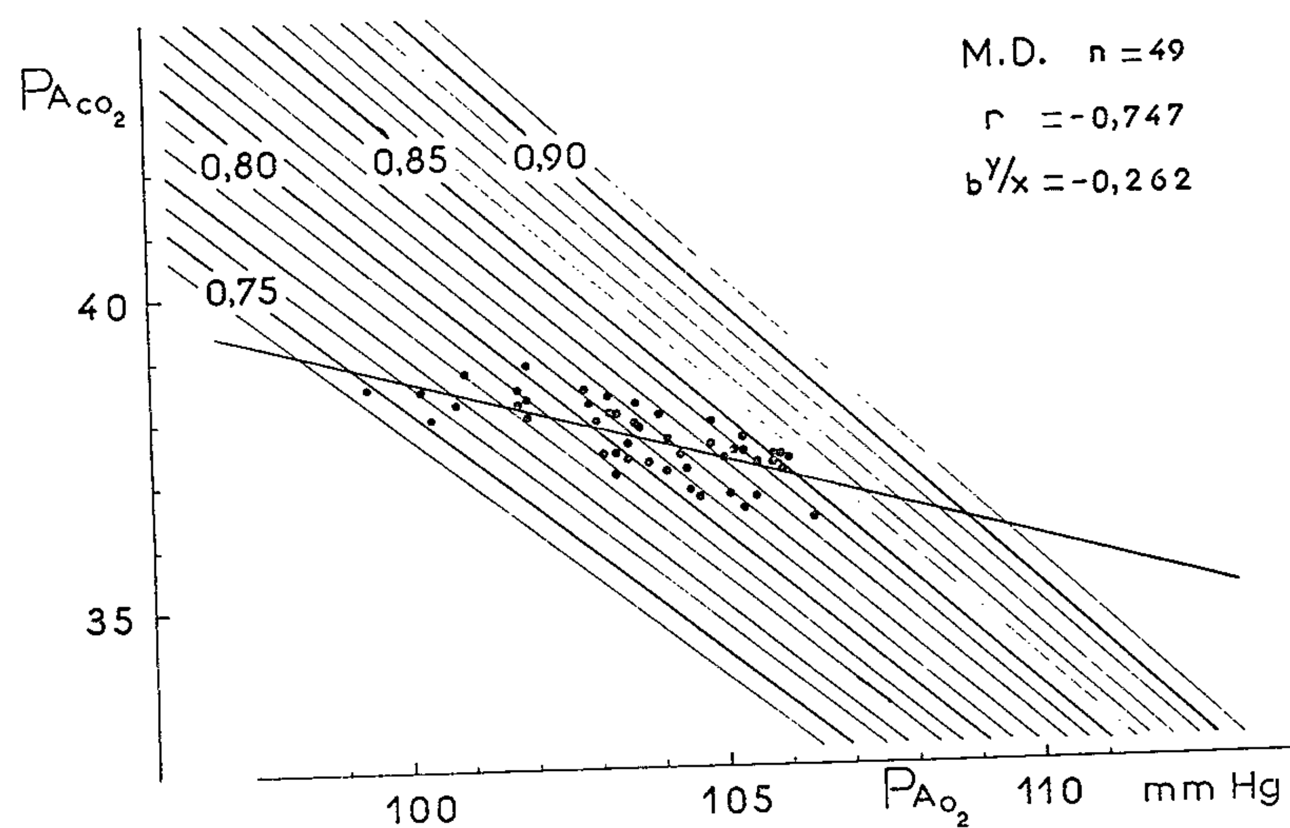


Diagramme O_2, CO_2 des pressions partielles [(3), (4)]. Chaque point représente les pressions partielles de O_2 et de CO_2 du gaz alvéolaire prélevé à la fin de l'expiration de 49 cycles ventilatoires consécutifs. Les droites marquées 0,75, 0,80, etc. sont dites de quotient respiratoire. Un point se trouvant sur la droite marquée 0,80 correspond à un quotient respiratoire de 0,80 entre l'air inspiré normal et le gaz alvéolaire considéré.

et la période, T, du cycle correspondant; à savoir, $r = 0{,}261$ chez le sujet M. D., $r = 0{,}367$ chez D. P. et 0,735 chez R. P.

Discussion. — L'obliquité du nuage formé par les points alvéolaires peut s'expliquer par le fait que toute diminution de ventilation représente un certain degré d'asphyxie, comportant une augmentation de $P_{A_{CO_2}}$ et une diminution de $P_{A_{O_2}}$, et que toute hyperventilation entraîne des variations contraires ou antiasphyxiques des pressions alvéolaires. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer que la dispersion de $P_{A_{CO_2}}$ soit moindre que celle de $P_{A_{O_2}}$ et que la pente du nuage des points alvéolaires soit inférieure aux pentes des droites de quotient respiratoire. D'une part, les molécules de CO_2 se distribuent dans un « volume pulmonaire équivalent » plus important que le volume pulmonaire réel [5]. D'autre part, les caractères de la courbe de dissociation du gaz carbonique du sang expliquent que toute augmentation de $P_{A_{CO_2}}$ diminue la diffusion de ce gaz du sang vers le gaz alvéolaire, et toute baisse l'augmente; par contre, en normoxie, les variations de $P_{A_{O_2}}$ ne modifient guère la concentration artérielle et le prélèvement d'oxygène par le sang. Ces considérations sont en réalité simplifiées, puisque deux autres facteurs, les variations de la composition du sang veineux mêlé et les phénomènes de régulation de la ventilation, sont susceptibles d'influencer les variations de cycle en cycle des échanges gazeux pulmonaires.

Conclusion. — La mesure instantanée de la composition du gaz respiré, par spectrométrie de masse, et de la ventilation pulmonaire, par pneumotachographie, permet de préciser les variations du régime ventilatoire et des échanges gazeux. Chez l'Homme éveillé, normoxique, au repos complet, au cours d'une séquence de cycles ventilatoires d'une durée de quelques minutes, la dispersion de cycle en cycle de la pression partielle de l'anhydride carbonique dans le gaz alvéolaire est inférieure à celle de l'oxygène (écarts-types de l'ordre de 0,6 et 2 mm de mercure respectivement). Sur le diagramme O_2, CO_2 des pressions partielles, les points représentatifs de la composition du gaz alvéolaire figurent un nuage de forme elliptique dont le grand axe a une pente très inférieure aux pentes des droites dites de quotient respiratoire.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) J. S. Haldane et J. G. Priestley, *J. Physiol.* (London), 32, 1905, p. 225-266.
(2) M. Borot, S. Gradsztajn, R. Bernas, J. Armand et P. Dejours, *J. Phys.*, 25, n° 3, suppl., 1964, p. 14-16 A.
(3) W. O. Fenn, H. Rahn et A. B. Otis, *Amer. J. Physiol.*, 146, 1946, p. 637-653.
(4) H. Rahn et W. O. Fenn, *A graphical analysis of the respiratory gas exchange. The O_2-CO_2 diagram*, 1 vol., The American Physiological Society, 1955, Washington D. C.
(5) A. B. Du Bois, A. G. Britt et W. O. Fenn, *J. Appl. Physiol.*, 4, 1952, p. 535-548.

(*Laboratoire de physiologie,
Centre chirurgical Marie-Lannelongue,
108, avenue d'Ivry, Paris, 13e*.)

PHYSIOLOGIE. — *Pénétration d'acides aminés dans le muscle couturier isolé de Grenouille* (Rana catesbeiana) (1). Note (*) de M. **Prudent Padieu**, présentée par M. Robert Debré.

La pénétration de glycocolle, puis d'un mélange de L-aminoacides, marqués au carbone ^{14}C, dans des muscles couturiers de Grenouille (*Rana catesbeiana*) a été suivie par isolement des acides aminés des différents compartiments du système d'étude « milieu d'incubation-muscle isolé » par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. Les coefficients de distribution, exprimés par le rapport des radioactivités spécifiques, varient de 0,10 à 0,88 selon les acides aminés.

Le passage transmembranaire des petites molécules est le phénomène primordial qui règle les échanges de la cellule avec son environnement.

De nombreux travaux sur la pénétration des acides aminés dans des cellules ont été publiés (2). Il est difficile d'établir une corrélation entre les apports des divers fonds communs des acides aminés libres au cours de la biosynthèse et le renouvellement des protéines [(3) à (6)]. Dans le but d'approcher ce problème, nous nous sommes adressé au muscle couturier isolé de Grenouille (*Rana catesbeiana*) dont on peut isoler les différents compartiments cellulaires sur quelques grammes [(7), (8)]. Les muscles sont mis à incuber pendant 4 h à 22°C dans une solution de Ringer contenant les acides aminés. Le milieu contient dans le cas du glycocolle seul, 0,66 à 20 μCi/μmol, dans le cas du mélange d'acides aminés 0,5 μCi/μmol pour 2,5 ml de milieu par acide aminé.

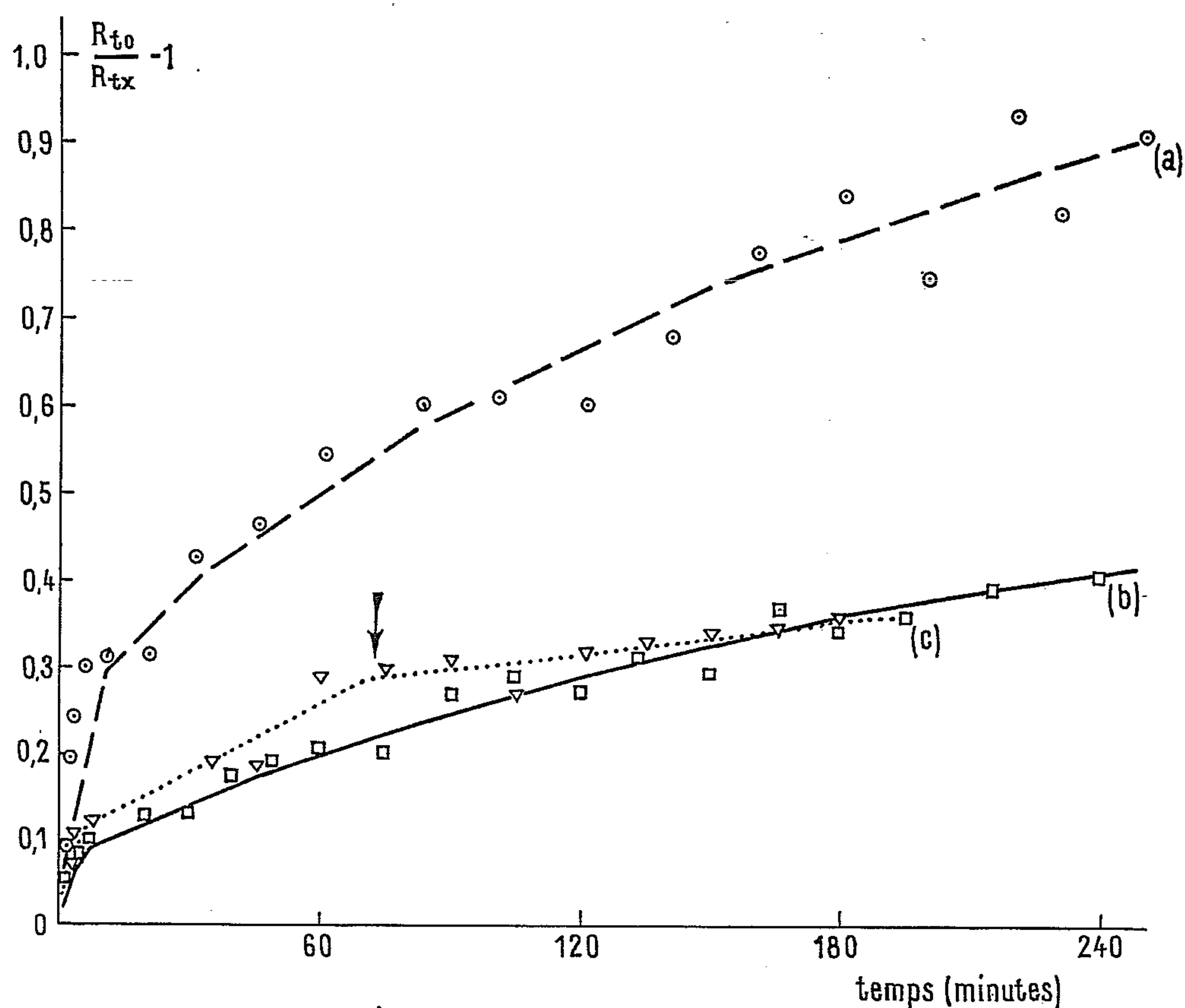
La cinétique de la pénétration des acides aminés est suivie en fonction du temps d'incubation par la mesure directe de la radioactivité contenue dans une très petite partie aliquote prélevée dans le milieu. Pendant les dix premières minutes on mesure en fait la diffusion de la radioactivité dans l'espace péricellulaire. Cette méthode de mesure permet d'apprécier directement la pénétration des acides aminés dans la cellule si le volume du milieu reste constant, mais ne permet pas de différencier les phénomènes d'échange de ceux de concentration par la cellule.

Par contre, les mesures de radioactivité spécifique (A. S.) permettent de faire la différence entre ces deux phénomènes puisque l'activité spécifique diminue. Toutefois, un autre phénomène intracellulaire peut perturber l'équilibre vers lequel l'isotope tend de part et d'autre de la membrane par incorporation dans les protéines ou à la suite d'un métabolisme propre à l'acide aminé.

Sur les courbes de la figure on exprime la variation en fonction du temps du rapport

$$Y = \frac{\text{radioactivité au temps } t_0}{\text{radioactivité au temps } t_x} - 1 = \frac{R t_0}{R t_x} - 1.$$

Si la pénétration est un processus d'échange la courbe tend asymptotiquement vers une horizontale pour $Rt_x = Rt_0/2$, c'est ce que semble nous montrer la courbe (*a*). Le taux de synthèse protéique concomitante à la pénétration des acides aminés radioactifs est faible, par contre il n'est pas possible de négliger des métabolismes propres d'acides aminés convertibles.



Rt_0, radioactivité au départ de l'incubation; Rt_x, radioactivité au temps t_x.

- - - - - (*a*) : courbe de cinétique de pénétration du ^{14}C-glycocolle.

——— (*b*) : cinétique de pénétration d'un mélange de ^{14}C-L-aminoacides.

.... (*c*) : cinétique de pénétration du ^{14}C-glycocolle avec arrêt de la survie du muscle (↓).

La courbe (*b*) est la résultante des courbes spécifiques à chaque acide aminé on comprend qu'elle soit moins croissante et qu'elle ne réponde pas à un tracé semblable à celui de la courbe (*a*).

La courbe (*c*) est obtenue à la suite d'un arrêt de la survie de muscle. La deuxième inflexion témoigne probablement d'un phénomène de diffusion certainement passif.

Nous ne pensons pas que cette seule mesure de radioactivité puisse faire le partage entre une concentration et un échange. Dans cette dernière hypothèse il faut faire la différence entre un échange par diffusion et

un échange par transport actif. Dans ce cas des mesures d'activité spécifique nécessitent d'autres méthodes de chromatographie analytique automatique [(9) à (12)], qui remplacent les techniques de déminéralisation du pic d'acide aminé élué (13).

Le tableau I montre que des acides aminés comme la méthionine ou la sérine ont un taux de pénétration dans la cellule musculaire relativement élevé alors que le glycocolle, la valine, la tyrosine et le phénylalanine se situent vers des valeurs au-dessous de la moyenne, tandis que les deux acides aminés dicarboxyliques présentent un faible taux de passage.

TABLEAU I.

Valeurs du coefficient de distribution de la radioactivité après 4 h d'incubation, le milieu contenant le mélange de ces acides aminés radioactifs.

$$D = \frac{\text{radioactivité spécifique, intracellulaire ou incorporé}}{\text{radioactivité spécifique, extracellulaire ou libre}}.$$

Acide aminé. 1.	A. S. dans milieu après incubation (c. p. m./μmol) (Geiger). 2.	A. S. a. a. libres du muscle (c. p. m./μmol). (Geiger). 3.	Coefficient de distribution D. 4.	A. S. des a. a. myosine (c. p. m./μmol) (Q-gaz). 5.	$D' = \frac{\text{col. 5}}{\text{col. 3}}$. 6.	$D'' = \frac{\text{col. 6}}{\text{col. 4}}$. 7.
Acide aspartique...	48 000	58 000	0,12	4	0,000 7	0,006
Sérine...........	16 000	14 300	0,88	45	0,003	0,003 4
Acide glutamique..	14 000	1 450	0,10	1	0,000 6	0,006
Glycocolle........	14 000	5 300	0,38	–	–	–
Valine...........	14 500	3 900	0,26	16	0,004	0,015
Méthionine.......	61 000	35 000	0,57	90	0,002 7	0,005
Tyrosine.........	195 000	58 500	0,31	166	0,003	0,01
Phénylalanine....	61 000	18 500	0,30	–	–	–

Nous pensons que les valeurs obtenues avec les acides aminés métabolisables comme la sérine et le glycocolle ou la phénylalanine et la tyrosine ne sont que relatives, la radioactivité d'un de ces acides aminés peut dériver de l'autre.

Les acides aminés incorporés dans la myosine témoignent d'une synthèse protéique appréciable. L'hétérogénéité de marquage est le reflet direct des taux variables de pénétration pour chaque acide aminé.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) Une partie de ce travail a été faite durant un séjour dans le laboratoire de Recherches cardio-vasculaires (Pr. W. F. H. M. Mommaerts) à l'Université de Californie à Los Angeles, U. S. A.

(2) J. T. HOLDEN, *Amino Acids Pools, Distribution, Formation and Function of Free Amino Acids*, Elsevier, Amsterdam, 1962.

(3) G. SCHAPIRA, J. C. DREYFUS, J. KRUH, D. LABIE et P. PADIEU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 469.

(4) G. SCHAPIRA, J. C. DREYFUS et J. KRUH, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 290.

(5) M. V. SIMPSON et S. F. VELICK, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 61.
(6) T. ITO, G. GUROFF et S. UNDENFRIEND, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 3385.
(7) P. PADIEU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 57.
(8) P. PADIEU et W. F. H. M. MOMMAERTS, *Biochem. Biophys. Acta*, 37, 1960, p. 72.
(9) S. MOORE, D. H. SPACKMAN et W. H. STEIN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.
(10) P. PADIEU, N. MALEKNIA et A. M. THIREAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2960.
(11) P. PADIEU, N. MALEKNIA et G. SCHAPIRA, *Proceed. of the Conf. on Methodes of Preparing and Storing Marked Molecules*, Bruxelles, 13-16 novembre 1963.
(12) P. PADIEU, N. MALEKNIA et A. M. THIREAU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1965 (sous presse).
(13) A. DREZE, S. MOORE et F. J. BIGWOOD, *Anal. Chim. Acta*, 11, 1954, p. 554.

(*École Nationale de Médecine et de Pharmacie,*
16, *rue de l'Hôpital, Dijon, Côte-d'Or.*)

PHYSIOLOGIE. — *Métabolisme basal et consommation spontanée d'alcool éthylique chez le Rat.* Note (*) de Mme **Pierrette Marfaing-Jallat** et M. **Jacques Le Magnen**, présentée par M. Alfred Fessard.

On constate que les rats refusant dans un choix avec l'eau la consommation d'une solution éthylique ont un métabolisme basal supérieur de 10,8 % à celui des rats de même poids qui acceptent et consomment l'alcool. Ces mêmes animaux « non-buveurs » révèlent par rapport aux témoins buveurs une ingestion calorique quotidienne supérieure de 15,7 %.

On sait que certaines souches de rats et de souris, ou certains individus au sein de ces souches, acceptent et consomment une quantité limitée d'une solution d'alcool éthylique, tandis que les autres refusent cette consommation. On a pu montrer que cette différence de comportement est génétiquement déterminée [(1), (2)] et se manifeste dans des conditions diverses de présentation à l'animal des solutions éthyliques (3). Les rats, éprouvés et sélectionnés comme « buveurs » ou « non-buveurs » d'alcool, ont d'autre part été utilisés par un grand nombre d'auteurs pour la recherche de corrélations éventuelles entre l'acceptation ou le refus spontané de l'éthanol et diverses caractéristiques du métabolisme ou d'autres réponses fonctionnelles [(4), (5)].

Chez les rats « buveurs » C. P. Richter (6) a montré que le niveau de consommation de solution éthylique était influencé par le niveau d'activité thyroïdienne, l'hyperthyroïdisme s'accompagnant d'une réduction importante de la consommation. Ces interventions sur le niveau d'activité thyroïdienne conditionnant bien entendu des variations du métabolisme énergétique de l'animal, nous avons cherché à déterminer l'existence d'une différence du métabolisme basal rapporté au poids chez des animaux acceptant ou refusant dès le premier contact les solutions éthyliques. Nous avons recherché parallèlement et à titre de confirmation l'existence d'une différence de prise calorique quotidienne entre les rats « buveurs » et « non-buveurs ». La valeur de l'ingestion calorique spontanée sur son aliment d'entretien est en effet généralement ajustée par l'animal au niveau de sa dépense énergétique.

Matériel et méthode. — Les rats blancs, mâles adultes de 200 g en moyenne, appartiennent à la souche *Zoo*. Ils sont séparés en individus « buveurs » et « non-buveurs » par un test préalable de sélection et sur la base des critères suivants : les rats, placés en cages individuelles et recevant leur aliment d'entretien *ad libitum*, disposent, également *ad libitum* sur les 24 h et pendant 12 jours consécutifs, de deux récipients placés côte à côte. L'un contient de l'eau, l'autre une solution d'alcool éthylique à 6 % (P/V). Les positions relatives des deux récipients sont alternées et les quantités consommées sont mesurées quotidiennement. La réponse de l'animal est

exprimée par le pourcentage de libre consommation en volume de la solution éthylique par rapport à la prise totale de liquide sur les deux récipients. Les animaux buvant en moyenne sur les 10 derniers jours du test 35 % ou plus de la solution éthylique sont retenus comme « buveurs »; ceux consommant 10 % ou moins comme « non-buveurs ».

1. La valeur du métabolisme basal de 20 rats, 10 buveurs et 10 non-buveurs, les premiers pesant 305,3 $\pm$ 1,84 g, les seconds 308,1 $\pm$ 2,4 g a été établie à l'aide de l'appareil de mesure du métabolisme en circuit fermé Carlo Erba. Les rats, plusieurs semaines après le test de sélection et qui n'ont pas depuis consommé d'alcool, sont placés individuellement, à jeun depuis 18 h, dans la chambre de métabolisme, durant 1 h. Huit mesures sont effectuées à quelques jours de distance sur chaque rat et pour chacun d'eux à la même heure.

2. Sur 270 rats, séparés dans les tests de sélection comme « buveurs » et « non-buveurs » d'alcool (130 et 140 respectivement), les consommations quotidiennes moyennes de l'aliment standard d'entretien durant les 10 jours du test sont établies et comparées. Chez les rats « buveurs », les calories prises sur la solution éthylique (7 cal/g) sont ajoutées aux calories apportées par l'aliment. Le poids des animaux est de 199,6 $\pm$ 3,6 g chez les « buveurs », 204,2 $\pm$ 3,3 g chez les « non-buveurs ».

Résultats. — 1. Le métabolisme basal des animaux du groupe des « buveurs » est en moyenne (76 mesures) de 33,64 $\pm$ 0,44 kcal par 24 h.

Celui des animaux de même poids du groupe des « non-buveurs » est significativement supérieur : en moyenne (79 mesures) 37,29 $\pm$ 0,49 kcal par 24 h (analyse de variance : $F = 32{,}2$, $p < 0{,}01$).

2. L'ingestion calorique moyenne des 130 rats, acceptant et buvant plus de 35 % de solution éthylique, est de 60,57 $\pm$ 0,97 cal par jour. Celle des 140 rats, de poids identique, est supérieure, soit 70,08 $\pm$ 0,86 cal par jour (analyse de variance : $F = 53{,}76$, $p < 0{,}01$).

Chez les animaux « non buveurs » et par rapport aux « buveurs, » le niveau de métabolisme énergétique est donc supérieur de 10,84 % et celui de l'ingestion calorique de 15,7 %.

Discussion. — Le niveau de la dépense énergétique de base constitue donc l'une des caractéristiques fonctionnelles fondamentales corrélative du comportement déterminé d'acceptation ou de refus de l'éthanol par le Rat. Les données de Richter sur la réduction de la consommation et de Dontcheff ([7]) sur la réduction de l'oxydation métabolique de l'éthanol chez le Rat sous l'effet d'une administration d'hormone thyroïdienne, suggèrent qu'à cette différence du niveau de métabolisme des rats « buveurs » et « non-buveurs » correspond une différence congénitale de l'activité thyroïdienne des deux groupes d'animaux et que celle-ci est l'une des causes déterminantes de leur différence de réponse de consom-

mation. En attendant la confirmation expérimentale d'une telle interprétation, on doit retenir que chez le Rat le refus immédiat et persistant de consommer une solution éthylique est associé à un niveau de métabolisme de base et à une ingestion calorique élevée.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) G. E. Mc Clearn et D. A. Rodgers, *Quart. J. Stud. Alc.*, 20, 1959, p. 691-695.
(2) J. Mardones, N. M. Segovia et A. Hederra, *Quart. J. Stud. Alc.*, 14, n° 1, 1953, p. 1.
(3) P. Marfaing-Jallat, *J. Physiol. Fr.*, 55, n° 2, 1963, p. 296-297.
(4) N. Segovia-Riquelme, J. J. Vitale, D. M. Hegsted, et J. Mardones, *J. Biol. Chem.*, 223, 1956, p. 399-403.
(5) D. A. Rodgers, G. E. Mc Clearn, E. L. Bennett et M. Hebert, *J. comp. physiol. Psychol.*, 56, n° 4, 1963, p. 666-672.
(6) C. P. Richter, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 472-478.
(7) L. Dontcheff, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 1410.

(*Laboratoire de Neurophysiologie générale,*
Collège de France,
Groupe de Physiologie sensorielle, Section J. Le Magnen.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude* in vitro *des extraits épiphysaires fractionnés. Résultats préliminaires* [1]. Note (*) de Mmes **Ietskina Ebels**, **Anne Moszkowska** et **Annie Scemama**, présentée par M. Robert Courrier.

Par la méthode de filtration sur gel Sephadex G 25, nous avons obtenu deux fractions épiphysaires actives : F_2 capable, *in vitro*, d'augmenter l'excrétion hypophysaire FSH; F_3 capable, *in vitro*, de diminuer l'excrétion hypophysaire FSH. Les deux fractions considérées sont de poids moléculaire relativement faible.

L'un de nous a montré [[2], [3]] que l'excrétion hypophysaire FSH *in vitro* peut être diminuée et même annulée en présence, soit d'épiphyses fraîches de rat, soit d'une poudre acétonique d'épiphyses de rat ou de mouton.

Par la méthode de filtration sur gel Sephadex G 25, nous avons pu obtenir diverses fractions dont deux seulement sont actives.

Matériel et méthodes. — Préparation des extraits par la filtration Sephadex : 2,5 g d'une poudre acétonique d'épiphyses de mouton ou d'agneau sont extraits avec un tampon à 0,2 M pyridine et 0,05 M acide acétique à pH 5,9 à la température de 4°C.

L'extrait est filtré sur une colonne de Sephadex G 25 (4,4 × 54 cm) comme décrit dans [4]. Plusieurs expériences identiques ont été effectuées. Une expérience type est rapportée ici (voir *fig.* 1).

Les poids des différentes fractions obtenues après la filtration sur Sephadex G 25 dans quelques-unes de nos expériences sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I.

Poids des différentes fractions après filtration sur Sephadex et après la lyophilisation.

Expérience.	Poids des fractions (mg). F_1.	F_2.	F_3.
1 : épiphyses d'agneau	359,2	421,8	8,3
2 : » d'agneau	366,1	487,9	9,5
3 : » de mouton	364,5	436,8	15,8
4 : » de mouton	360,6	439,8	16,1

Le test que nous employons pour évaluer l'activité de ces fractions épiphysaires est le suivant :

Pour l'étude de chaque fraction avec 4 ou 5 antéhypophyses de rat ♂, on forme deux groupes expérimentaux A et B.

A. Les demi-antéhypophyses ♂ sont incubées pendant 3 h 30 mn dans le Krebs Ringer à 38° (3 cm³ pour une demi-antéhypophyse).

B. Les demi-antéhypophyses correspondantes sont incubées pendant 3 h 30 mn dans la même quantité de Krebs Ringer, mais en présence d'une fraction définie de l'extrait épiphysaire.

Pour le groupe A comme pour le groupe B, le liquide d'incubation obtenu est injecté à des souris impubères de souche Swiss de 8 à 10 g, ayant reçu au préalable 0,25 unité de HCG. Chaque souris reçoit une quantité de liquide d'incubation correspondant à l'excrétion d'une demi-antéhypophyse. Nous comparons la moyenne des réponses des ovaires et des cornes utérines des animaux du groupe A avec la moyenne des réponses des animaux du groupe B par le test de F de Fischer. L'étude histologique des ovaires complète ce test.

Ceci nous permet d'apprécier l'activité de la fraction étudiée.

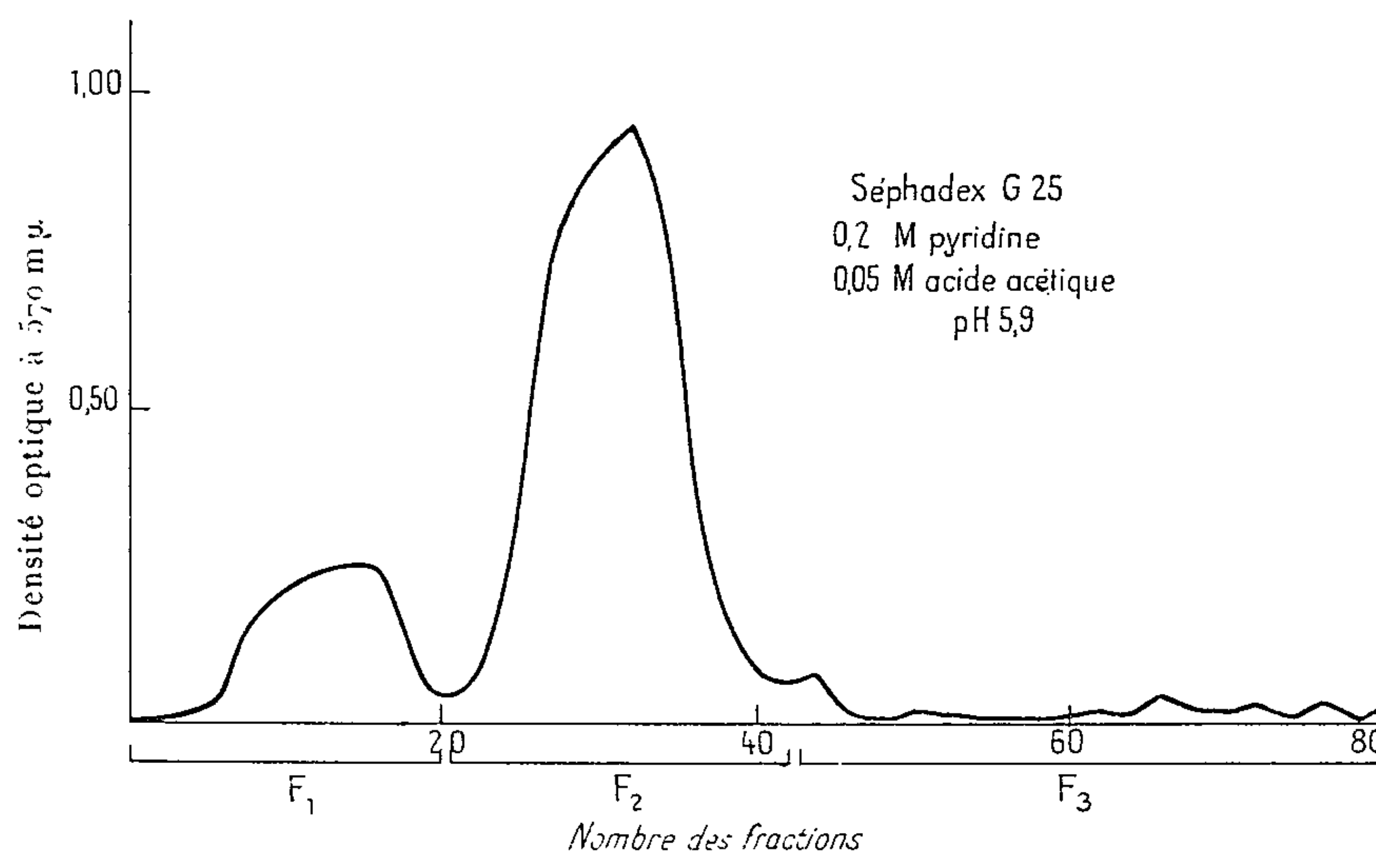


Fig. 1. — Fractionnement d'un extrait de 170 épiphyses d'agneau sur une colonne de Sephadex G 25 (4,4 × 54 cm) équilibrée avec le tampon 0,2 M pyridine-0,05 M acide acétique, pH 5,9. Volume des fractions : 15 ml. Dosage colorimétrique à la ninhydrine à 570 mμ sur des prises de 50 μl toutes les deux fractions.

Définition des fractions. — La fraction F_1 : non retenue sur le gel (sans activité appréciable), la deuxième fraction F_2 et la troisième fraction F_3 : retenues sur le gel et localisées dans une zone correspondant à des substances de structure peptidique et de poids moléculaire relativement faible (F_2 et F_3 sont toutes deux actives).

Résultats obtenus. — 1° *Activité de la fraction* F_2. — Le tableau II est représentatif des quelques résultats types obtenus sur les souris impubères ayant reçu en injections sous-cutanées, soit le liquide d'incubation correspondant à l'excrétion *in vitro* d'une demi-antéhypophyse de rat ♂ incubée seule, soit le liquide d'incubation de la deuxième demi-antéhypophyse incubée en présence de la fraction épiphysaire F_2.

Nous constatons que malgré les différences d'intensité de réaction, en présence de la fraction F_2 l'excrétion FSH est augmentée, et même dans la série 4 où il n'y a pas de différence significative entre les poids des cornes utérines de A et de B. La croissance des follicules ovariens est nettement supérieure dans le groupe B que dans le groupe A.

TABLEAU II.

Réactions des souris impubères après injection à chacune d'elles du liquide d'incubation d'une demi-antéhypophyse de rat ♂ incubée, soit seule (A), *soit en présence de* 19 mg *de la fraction* F_2 (B), *obtenue par le passage d'extrait d'épiphyses de mouton sur le filtre Sephadex* G 25.

Série.	Groupes.	Nombre de souris par groupe.	Poids moyen des ovaires en milligrammes ± erreur type.	Interprétation statistique A vs B F.	Diamètre des plus gros follicules (μ).	Poids moyen des cornes utérines en milligrammes ± erreur type.	Interprétation statistique A vs B F.
1......	A	9	4,72 ± 0,38	13,580 (**)	380 et 475	49,00 ± 4,24	13,301 (**)
	B	10	6,68 ± 0,74	P < 1 %	475 et 550	74,10 ± 5,20	P < 1 %
2......	A	5	7,09 ± 1,02	1,6	425 et 475	37,83 ± 5,2	5,205
	B	5	10,01 ± 2,10		530 et 580	54,30 ± 5,03	
3......	A	5	4,44 ± 0,50	11,639 (**)	380 et 430	50,64 ± 18,12	13,59 (**)
	B	5	6,63 ± 0,96	P < 1 %	530 et 580	84,80 ± 11,12	P < 1 %
4......	A	5	3,59 ± 0,18	21,80 (**)	380 et 430	41,42 ± 8,7	2,88
	B	5	4,91 ± 0,15	P < 1 %	475 et 530	49,55 ± 8,4	

TABLEAU III.

Réactions des souris impubères après injection à chacune d'elles du liquide d'incubation d'une demi-antéhypophyse de rat ♂ incubée, soit seule (A), *soit en présence de la fraction épiphysaire* F_3 *obtenue après la filtration sur Sephadex* G 25 ($B_1 = 2,8$, $B_2 = 3,7$, $B_3 = 0,8$, $B_4 = 2,7$ *en milligrammes de la fraction épiphysaire* F_3).

Série.	Groupes.	Nombre de souris par groupe.	Poids moyen des ovaires en milligrammes ± erreur type.	Interprétation statistique A vs B F.	Diamètre des plus gros follicules (μ).	Poids moyen des cornes utérines en milligrammes ± erreur type.	Interprétation statistiques A vs B F.
1......	A	5	8,19 ± 1,16	8,365 (*)	430 et 475	51,01 ± 7,76	12,003 (**)
	B_1	5	4,65 ± 0,38	P < 5 %	285	22,74 ± 7,76	P < 1 %
2......	A	5	5,68 ± 0,44	7,133 (*)	380, 430 et 475	42,19 ± 4,37	15,548 (**)
	B_2	5	3,94 ± 0,48	P < 5 %	285	24,12 ± 1,32	P < 1 %
3......	A	4	4,38 ± 0,7	5,021	430 et 475	43,12 ± 10,57	8,455 (*)
	B_3	4	3,3 ± 0,26		300 et 381	20,37 ± 8,35	P < 5 %
4......	A	4	5,8 ± 0,53	4,69	400 et 475	76,21 ± 20,35	13,48 (**)
	B_4	4	4,1 ± 0,57		300 et 380	32 ± 6,43	P ≧ 1 %

Valeurs critiques de F pour les niveaux de 5 % :
F pour 1/6 degré de liberté = 5,99; F pour 1/8 degré de liberté = 5,32; F pour 1/17 degré de liberté = 4,45.

Ainsi, il semble que l'épiphyse contient un facteur capable d'augmenter *in vitro* l'excrétion hypophysaire FSH.

2° *Activité de la fraction* F_3. — Le tableau III est représentatif de quelques résultats types obtenus après incubation des demi-antéhypophyses du rat ♂, soit seules, soit en présence de la fraction épiphysaire F_3.

Nous constatons que l'excrétion hypophysaire FSH, en présence de la fraction épiphysaire F_3 est très nettement diminuée, comme nous l'avons vu en présence de la poudre épiphysaire totale.

La fraction F_3 ne contient pas la totalité du pouvoir inhibiteur de l'épiphyse car, même après trois extractions (avec comme tampon 0,2 M pyridine, 0,05 M acide acétique) le résidu garde une activité inhibitrice considérable et les antéhypophyses incubées en présence de ce résidu excrètent une très faible quantité d'hormone FSH. Nous sommes donc encore en présence d'une extraction incomplète.

En conclusion, nous avons pu obtenir par la méthode de filtration sur Sephadex G 25, deux fractions ayant des activités distinctes et opposées.

La fraction F_2 capable, *in vitro*, d'augmenter l'excrétion hypophysaire FSH, et la fraction F_3 capable, *in vitro*, de diminuer l'excrétion hypophysaire FSH.

Les fractions considérées se trouvant toutes deux dans les zones correspondant à des substances de poids moléculaire relativement peu élevé, il est possible d'une part, qu'une faible quantité de la fraction F_3 ait été arrêtée en même temps que la fraction F_2, d'autre part qu'une faible quantité de la fraction F_2 n'ait été arrêtée qu'en même temps que la fraction F_3.

Dans les deux cas, cette cause d'erreur ne peut jouer qu'en faveur de nos conclusions, les actions de F_2 et F_3 étant antagonistes.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) Ces travaux ont été subventionnés par l'Organisation Néerlandaise pour le développement de la Recherche Scientifique (Z. W. O.).

(2) A. Moszkowska, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1659.

(3) A. Moszkowska, *Ann. Endocrinol.*, 24, n° 2, 1963, p. 215-226.

(4) A. Witter, J. F. Vliegenthart et J. F. Arens, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap* (*Proc.*, série B, 67, 1964, p. 45).

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France,*
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique, Université d'Utrecht.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'influence hormonale sur les effets antidécidualisants de la présence d'un fil dans l'utérus de la Ratte.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos** et Mlle **Viviane Bitton**, présentée par M. Robert Courrier.

Bien que le procédé contraceptif de la mise en place d'un corps étranger dans l'utérus soit largement utilisé chez la Femme, l'étiologie de ses propriétés anticonceptionnelles reste encore obscure. Cependant, les données expérimentales récemment obtenues chez la Ratte ([1]) permettent de penser que ce procédé n'affecte que le déroulement de l'ovoimplantation. En effet chez cette espèce, le passage d'un fil de soie dans une corne utérine rend cette corne défavorable aux blastocystes [([1]), ([2])]. Car, c'est au 5e jour de la gestation, et alors qu'ils arrivent dans la lumière utérine, que les blastocystes dégénèrent ou sont expulsés de la corne traitée ([2]). De plus, cette même corne présente une aptitude au déciduome traumatique sensiblement réduite ([2]).

Ces observations pourraient suggérer une analogie entre l'état utérin créé par la présence d'un fil et l'état de « non-réceptivité ». Cet état succède inévitablement à la période de haute sensibilité endométriale qui, au cours d'une pseudogestation ou d'une gestation normale, est déterminée par l'accomplissement, dans l'après-midi du 4e jour, d'une séquence hormonale très précise. Le modèle théorique de cette séquence comporte un minimum de 48 h de préparation progestéronique de l'endomètre à la fin de laquelle intervient une dose minime d'œstrogène. Si donc cette analogie est valable, nous devons nous attendre à retrouver cette même séquence aboutissant à l'état utérin de « non-réceptivité » en tant que condition déterminante de l'action du fil. Les expériences dont nous présentons ici les résultats, ont été réalisées dans le but d'examiner cette éventualité.

Pour que le lecteur puisse suivre le plan expérimental choisi, rappelons :

a. que, chez la Ratte castrée et traitée par la progestérone seule, un traumatisme endométrial induit la réaction déciduale sans qu'il soit nécessaire de respecter des exigences chronologiques particulières [([3]), ([4])];

b. que, par contre, l'intervention d'une dose minime d'œstrogène, sur un terrain progestéronique, déclenche, dans un premier temps, une brève période de sensibilité optimale de l'endomètre [([5]), ([6])];

c. qu'à cette période succède une autre, réfractaire, dont on retrouve l'équivalent à l'état de « non-réceptivité » d'une pseudogestation ou d'une gestation normale [([5]), à ([8])].

Des rattes Sprague-Dawley ont été castrées à l'âge de 30 jours. Un mois plus tard, la corne gauche a été extériorisée par incision ventrale; un fil de soie (nº 6/0) a été alors introduit du côté antimésométrial dans la

lumière de la partie inférieure de la corne, sur une longueur de 3 à 5 mm; les deux extrémités du fil ont été nouées de manière assez lâche afin que l'utérus ne soit pas contracté.

Les animaux ont été répartis alors en quatre groupes et ont subi, à partir de ce jour et durant les quatre jours suivants, les traitements ci-dessous :

I. Progestérone 2,5 mg par jour.
II. Progestérone 2,5 mg par jour et 0,1 μg œstradiol au 4e jour.
III. Progestérone 0,125 mg par jour et 0,1 μg œstradiol au 4e jour.
IV. Progestérone 0,25 mg par jour et 0,1 μg œstradiol au 4e jour.

Du 5e au dernier jour, tous les animaux ont reçu le même traitement qui consistait en l'injection de 5 mg de progestérone par jour; une injection de 0,1 μg d'œstradiol a été effectuée au 8e jour; ce même jour, les animaux ont subi le traumatisme du côté antimésométrial de leurs deux cornes à l'aide d'un crochet introduit dans la lumière utérine.

L'autopsie a été effectuée 4 jours plus tard et les cornes utérines ont été fixées et traitées par la « clearing méthode » préconisée par Orsini (9). Cette méthode nous a permis l'identification des nodules déciduaux, même microscopiques. Nous avons évalué le degré de la décidualisation en utilisant le coefficient de décidualisation proposé par Kraicer et Shelesnyak (10). Pour leur analyse statistique, nos résultats ont été soumis au test χ^2 pour les proportions sur le nombre d'animaux présentant des déciduomes.

TABLEAU I.

Groupe.	Cornes droites. N° avec R. D.	Cornes droites. N° sans R. D.	Cornes gauches (fil). N° avec R. D.	Cornes gauches (fil). N° sans R. D.	Nombre d'animaux.
I	5 (2,6) (*)	0	5 (1,8)	0	5
II	1 (0,2)	4	1 (0,4)	4	5
III	5 (4)	0	3 (1)	2	5
IV	4 (3,7)	0	1 (0,2)	3	4

(*) Coefficient de décidualisation.

Comparaisons.	Signification (%).
Cornes avec fil, II + III + IV *versus* I	2
» sans fil, I + III + IV *versus* II	0,2
» » III + IV *versus* II	0,5
I + II, cornes avec fil *versus* cornes sans fil	1,5

Les résultats obtenus figurent dans le tableau I, d'où l'on peut tirer les informations suivantes :

1. La présence d'un fil dans une corne utérine est compatible avec l'obtention d'une réaction déciduale à condition que la préparation endo-

métriale soit confiée à la seule progestérone. C'est ce qui se dégage du groupe I où le traumatisme appliqué au 8e jour d'un traitement exclusivement progestéronique, provoque la formation des déciduomes aussi bien dans la corne porteuse du fil que dans la corne normale. Il est cependant utile de remarquer que ces déciduomes se forment toujours à une certaine distance de la région occupée par le fil (photo 1).

2. L'intervention d'une dose minime d'œstrogène (0,1 µg), 4 jours avant le traumatisme, peut, selon la dose de progestérone offerte auparavant, soit inhiber la réponse déciduale dans les deux cornes, soit annuler la réponse de la corne porteuse du fil, tout en favorisant celle de la corne normale (photo 2 et 3). Ainsi, chez les animaux du groupe II, la réaction



1



2



3

déciduale fait défaut dans les deux cornes. La dose de progestérone injectée, durant les quatre premiers jours du traitement hormonal, a été identique à celle injectée au groupe I (2,5 mg). Chez les animaux du groupe III, cette dose a été réduite à 0,125 mg et à 0,250 mg pour ceux du groupe IV. On remarquera que c'est précisément chez les animaux de ces deux derniers groupes qu'apparaît une dissociation dans le comportement des deux cornes utérines. Le coefficient de décidualisation se réduit alors de 4 à 1 et de 3,7 à 0,2. Une différence significative à 1,5 % apparaît si l'on compare globalement, dans ces deux groupes, le nombre des cornes avec fil présentant des déciduomes à celui des cornes sans fil.

On peut constater alors que l'effet antidécidualisant du fil est toujours sous la dépendance du jeu œstroprogestéronique, puisqu'il ne se manifeste que sous un conditionnement hormonal précis. On constatera de même que la présence du fil ne modifie la réponse endométriale que lorsque l'offre de progestérone est réduite à des taux inférieurs à ceux nécessaires à la préparation progestative d'une corne normale ([11]). L'hypothèse selon laquelle l'état défavorable créé par la présence intra-utérine d'un corps étranger serait identique à celui de « non-réceptivité », trouve ainsi un argument valable : leur conditionnement commun, à savoir, la séquence œstroprogestéronique responsable, chez cette espèce, de l'apparition des

conditions endométriales permettant, et par la suite interdisant, l'ovo-implantation (8).

Tout se passe donc comme si la présence d'un fil dans la lumière d'une des cornes utérines permettait l'accomplissement avancé de cette séquence. C'est ce qui se passe, au moins, quand les taux de progestérone sont insuffisants. Cette possibilité nous amène à penser alors que la mise en place du fil facilite, d'une façon ou d'une autre, l'influence progestéronique sur la corne traitée. On pourrait, de même, admettre qu'un fil, placé chez un animal cyclique, interdit l'évolution normale de la gestation parce qu'il permet une préparation progestéronique prématurée et cela grâce à la présence, en cours du cycle (12), d'une quantité, ne serait-ce que minime, de progestérone. Ainsi, le milieu utérin défavorable aux blastocystes, déjà au 5e jour de cette gestation, et l'incapacité de l'endomètre à se décidualiser seraient les signes d'un état de « non-réceptivité » réalisé précocement par l'intervention de l'œstrus sur un tel terrain progestéronique. C'est ce qui se produit d'ailleurs chez des animaux traités par la progestérone avant le coït et chez lesquels l'ovoimplantation a été provoquée par des gonadotrophines (13). Il est encore à noter à ce propos que, selon nos observations, un fil de soie interdit toujours l'ovoimplantation s'il est placé 2 jours avant le coït, tandis qu'il reste inefficace s'il est placé le jour de la détection des spermatozoïdes.

Notons en résumé que, chez la Ratte castrée et traitée par diverses séquences œstroprogestéroniques, l'insertion préalable d'un fil dans une des cornes utérines s'oppose au déciduome traumatique et cela à condition que la séquence hormonale qui régit la sensibilité endométriale soit accomplie. L'hypothèse est ainsi avancée selon laquelle ce procédé nuit à l'ovoimplantation par l'installation prématurée d'un état de « non-réceptivité ».

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) L. L. Doyle et A. J. Margolis, *Science*, 139, 1963, p. 833.
(2) G. S. Greenwald, *J. Reprod. Fert.*, 9, 1965, p. 9.
(3) I. Rothchild et R. K. Meyer, *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 216.
(4) R. Courrier et A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 248.
(5) J. M. Yochim et V. J. De Feo, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 305.
(6) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 305.
(7) J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3043.
(8) A. Psychoyos, *IVe Symposium international d'Endocrinologie comparée*, Paris, 1964 (sous presse).
(9) M. W. Orsini, *J. Reprod. Fert.*, 3, 1962, p. 288.
(10) P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3213.
(11) J. J. Alloiteau et A. Vignal, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1878.
(12) P. Constantinides, *J. Endocrin.*, 5, 1947, n° 1, XIV.
(13) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1367.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie,
Collège de France,
11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'actinomycine* D *sur la calcémie.* Note (*)
de MM. **Gérard Milhaud, Mohsen S. Moukhtar, George Cherian** et Mlle **Anne-Marie Pérault**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'actinomycine D fait baisser la calcémie et la phosphatémie du Rat normal; elle inhibe l'effet hypercalcémiant de la parathormone ou de la vitamine D_2 chez le Rat thyroparathyroïdectomisé.

L'action hypercalcémiante de la parathormone peut être complètement inhibée par l'actinomycine D chez le Rat thyroparathyroïdectomisé [(1), (2), (3)]. Dans la présente Note nous rapportons :

— *chez le Rat normal* (N), l'action de l'actinomycine D sur la calcémie, la phosphatémie, la natrémie et la kaliémie;

— *chez le Rat thyroparathyroïdectomisé* (-P-T), l'inhibition de l'effet hypercalcémiant de la vitamine D_2 par l'actinomycine D ainsi que l'effet de la durée d'action de l'antibiotique sur l'hypercalcémie consécutive à l'injection de parathormone.

Partie expérimentale. — On utilise des rats mâles Wistar CF de 40 jours et pesant de 80 à 120 g. Certains animaux sont thyroparathyroïdectomisés pour assurer une baisse durable de la calcémie (4). Les animaux boivent à volonté de l'eau distillée et certains reçoivent par gavage répété 2 ml d'un régime synthétique équilibré qui contient 2 mg de calcium et 1,8 mg de phosphore par millilitre. L'actinomycine D est injectée par voie intrapéritonéale, la parathormone et la vitamine D_2, par voie sous-cutanée. Le sang est prélevé par ponction dans le sinus rétro-orbitaire; la calcémie, la natrémie et la kaliémie sont dosées au spectrophotomètre à flamme. La phosphatémie est mesurée par la technique de Fiske et Subbarow.

Résultats. — 1. *Effet de l'actinomycine* D *sur la concentration de certains ions dans le sérum du Rat normal.* — Le tableau I rapporte les valeurs moyennes et l'erreur-type de la moyenne pour le rat témoin et le rat qui a reçu une injection unique de 90 μg d'actinomycine D 24 h avant la prise de sang.

Tableau I.

Effet de l'actinomycine D *sur la concentration de certains ions dans le sérum du Rat normal.*

	Calcémie (*).	Phosphatémie (*).	Natrémie (**).	Kaliémie (**).
Groupe témoin............	108,6 ± 1,85	88,8 ± 1,77	385,5 ± 7,89	27,0 ± 0,55
Groupe sous actinomycine D...	85,9 ± 3,39	70,6 ± 3,26	362,5 ± 9,92	25,2 ± 0,72

Les résultats sont exprimés en milligrammes par litre.
Moyenne et erreur-type de la moyenne pour des groupes : (*) de 8 rats; (**) de 4 rats.

La calcémie et la phosphatémie baissent de façon très hautement significative ($P < 0{,}001$) chez le rat traité, alors que la natrémie et la kaliémie

ne varient pas de façon significative. Si l'on compare maintenant l'hypocalcémie provoquée par l'actinomycine chez le rat gavé et chez le rat à jeun, on constate que le jeûne favorise l'action de l'antibiotique de façon hautement significative ($P < 0,01$) après 21 h, alors qu'il ne fait pas baisser significativement la calcémie des animaux témoins (tableau II). Sous actinomycine D, l'hypocalcémie de l'animal gavé et celle de l'animal à jeun ne sont pas significativement différentes à la 28e heure.

TABLEAU II.

Effet du jeûne et de l'actinomycine D *sur la calcémie du Rat normal.*

	Nombre de rats.	Calcémie (mg/l) (*) initiale.	21 h après l'injection.	28 h après l'injection.
Groupe gavé	4	116,5	112,5	114,0
Groupe gavé sous actinomycine D (**)	4	112,5	96,0	91,7
Groupe à jeun	4	115,0	107,0	108,0
Groupe à jeun sous actinomycine D (**)	4	116,5	83,7	84,2

(*) L'erreur-type de la moyenne est de 2,724.

(**) Les animaux reçoivent 90 μg d'actinomycine D en une seule injection au temps $t = 0$.

Enfin, l'administration quotidienne de 30 μg d'actinomycine fait baisser la calcémie de façon hautement significative dès la 3e injection (50e heure), que les animaux soient gavés ou non. Le jeûne accentue l'hypocalcémie de façon hautement significative ($P < 0,01$).

2. *Effet de l'actinomycine* D *sur l'action hypercalcémiante de la vitamine* D_2 *chez le Rat* (-P-T). — Il ressort du tableau III que :

a. l'administration de 16 000 U de vitamine D_2, à raison de 4 000 U par jour élève la calcémie de façon hautement significative ($P < 0,01$);

b. l'actinomycine D abaisse la calcémie de façon hautement significative ($P < 0,01$) après quatre injections de 15 μg d'antibiotique;

c. l'actinomycine D inhibe complètement l'effet hypercalcémiant de la vitamine D_2, de façon très hautement significative ($P < 0,001$);

d. l'hypocalcémie due à l'actinomycine D est la même que la vitamine D_2 ait été injectée ou non.

TABLEAU III.

Effet de l'actinomycine D (15 μg/jour pendant 4 jours)
sur l'action hypercalcémiante de la vitamine D_2 (4 000 U/jour pendant 4 jours).

Groupes.	Nombre de rats.	Calcémie à la 90e h (mg/l).
-P-T	4	59,7
-P-T + actinomycine D	4	46,6
-P-T + vitamine D_2	4	71,6
-P-T + actinomycine D + vitamine D_2	4	46,4

L'erreur-type de la moyenne est 1,953.

3. *Influence de la durée d'action de l'actinomycine* D *sur l'hypercalcémie provoquée par la parathormone chez le Rat* (-P-T). — Les résultats rapportés dans le tableau IV montrent que l'hypercalcémie consécutive à l'injection de parathormone est :

a. totalement inhibée pour une durée d'action de l'antibiotique égale ou supérieure à 5 h;

b. diminuée pour une durée d'action de l'antibiotique inférieure ou égale à 4 h.

TABLEAU IV.

Influence de la durée d'action de l'actinomycine D *sur l'effet hypercalcémiant de la parathormone chez le Rat* (-P-T).

Nombre de rats.	Parathormone injectée au temps $t = 0$.	Actinomycine injectée au temps (h).	Calcémie moyenne (*) (mg/l) au temps $t = 8$ h.	Calcémie moyenne (*) (mg/l) au temps $t = 13$ h.
4	–	–	73,0	64,7
4	+	–	113,7	95,0
4	+	0	76,2	59,5
4	+	4	95,0	69,5
4	+	8	114,0	66,2

(*) L'erreur-type de la moyenne est 5,752.

DISCUSSION. — 1. Chez le Rat normal, l'effet de l'actinomycine D sur la calcémie et la phosphatémie est analogue à celui de la thyrocalcitonine. Or, les effets hypocalcémiant [5] et hypophosphatémiant [6] de la thyrocalcitonine ne sont pas affectés par l'actinomycine D et la teneur en thyrocalcitonine de la thyroïde des rats injectés à l'actinomycine est la même que celle des animaux témoins [5].

2. L'actinomycine D inhibe l'hypercalcémie provoquée par la parathormone ou la vitamine D_2, ce qui s'explique si l'on admet, soit que les mécanismes d'action des deux agents hypercalcémiants sont voisins, soit que la lésion provoquée par l'actinomycine D empêche toute réponse hypercalcémiante.

3. L'administration de parathormone par voie sous-cutanée provoque, chez l'animal (-P-T), une hausse de la calcémie, dont la flèche est située 8 h après l'injection, suivie d'une baisse progressive. Le mécanisme de cette baisse de la calcémie ne peut comporter l'intervention d'un facteur hypocalcémiant, thyroïdien ou parathyroïdien chez le Rat privé de ces glandes endocrines. On peut, par contre, supposer que l'hypercalcémie déclenche à un seuil donné l'induction ou l'activation d'un système capable de baisser la calcémie, antagoniste du système élévateur de la calcémie. Dans ce cas, l'administration d'actinomycine D, au moment de la flèche d'hypercalcémie, devrait inhiber l'activité du système hypocalcémiant et l'hypercalcémie devrait, soit être plus élevée, soit se maintenir plus longtemps. Or, il n'en est rien et dans tous les cas, l'actinomycine D déprime la réponse hyper-

calcémiante à la parathormone. L'hypercalcémie n'est renforcée ni en intensité, ni en durée, ce qui conduit à admettre que la baisse progressive de l'hypercalcémie est due à l'inactivation ou à l'élimination de la parathormone.

4. L'injection d'une dose de 80 μg d'actinomycine D chez un rat (-P-T) entraîne, au bout de 8 h, une hypocalcémie qui est trop faible pour compenser l'hypercalcémie provoquée par la parathormone. L'action de la parathormone est donc inhibée par l'actinomycine D, *in vivo* et *in vitro* (7).

5. *In vivo*, l'hypercalcémie provoquée par la parathormone peut être inhibée par l'actinomycine D [(1), (2), (3)] ou la puromycine (8), ce qui s'explique si l'effet hormonal est lié à une synthèse protéique. Ces expériences ont été entreprises avec l'intention de préciser le niveau d'action d'une hormone, RNA messager dans le premier cas, chaîne peptidique ribosomale dans le second. Cependant, dans un organisme supérieur, l'actinomycine D ne permettra de préciser le mode d'action de la parathormone ou de la vitamine D_2 au niveau biochimique que lorsqu'il sera établi que l'inhibition provoquée par l'antibiotique porte sélectivement sur la formation de RNA messager induite par ces médiateurs et ne résulte pas d'une action toxique non spécifique. On peut invoquer contre une action toxique non spécifique le fait que, dans nos conditions expérimentales, la natrémie et la kaliémie ne sont pas affectées par l'actinomycine D et que le fructose ^{14}C est métabolisé par le foie normalement, bien que plus lentement (9).

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) H. RASMUSSEN, C. ARNAUD et C. HAWKER, *Science*, 144, 1964, p. 1019.

(2) G. MILHAUD, M. S. MOUKHTAR, A. G. CHÉRIAN et A. M. PÉRAULT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 896.

(3) A. H. TASHJIAN, D. A. ONTJES et T. L. GOODFRIEND, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 16, 1964, p. 209.

(4) J. P. AUBERT, A. G. CHÉRIAN, M. S. MOUKHTAR et G. MILHAUD, *Biochem. Pharm.*, 13, 1964, p. 31.

(5) Résultats non publiés.

(6) H. SOLIMAN, C. J. ROBINSON, G. V. FOSTER et I. MAC INTYRE, Communication au 3e Symp. Europ. sur les Tissus Calcifiés, Davos, avril 1965.

(7) P. J. GAILLARD, IIe *congrès International d'Endocrinologie*, Londres 1964 (sous presse).

(8) A. S. KUNIN et S. M. KRANE, *Endocrinology*, 76, 1965, p. 343.

(9) Ce travail a bénéficié de la collaboration technique de M. Hervé Marcille.

(*Laboratoire des Isotopes de l'Institut Pasteur,*
28, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

BIOLOGIE. — *Action d'une photopériode de durée croissante ou décroissante sur l'apparition des formes sexuées de* Dysaphis plantaginea *Pass.* (*Homoptères*, Aphididæ). Note (*) de M. **Lucien Bonnemaison**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les virginipares aptères de *D. plantaginea* engendrent davantage de sexupares ailés quand ils sont soumis en groupe à une photopériode constante de 12 h qu'à une photopériode dont la durée est augmentée ou diminuée quotidiennement de 1 mn 5 s à 15 mn; il n'y a pas de différences en ce qui concerne la production des mâles.

Dans les conditions naturelles, les sexupares ailés et les mâles de *D. plantaginea* naissent respectivement à partir du 25 août et du 10 septembre, c'est-à-dire lorsque les durées du jour, décomptées d'après les heures du lever et du coucher du Soleil, sont de 13 h 45 mn et de 13 h; en septembre, la durée de la photopériode diminue journellement de 3 mn 26 s.

La détermination de la production des formes sexuées chez les *Aphididæ* peut être assimilée dans une certaine mesure à celle de la diapause [Bonnemaison ([1])]. D'après Corbet ([5]), la diapause de l'Odonate *Anax imperator* Leach ne se produit pas avec des photopériodes de durée croissante quelles que soient les durées des photopériodes; une photopériode constante de 8 ou de 11 h appliquée aux jeunes imagos du Criquet *Nomadacris septemfasciata* Serv. provoque une diapause d'une intensité inférieure à celle qu'entraîne l'exposition des imagos à une photopériode naturelle dégressive d'une durée initiale de 12 h 15 mn [Norris ([6])].

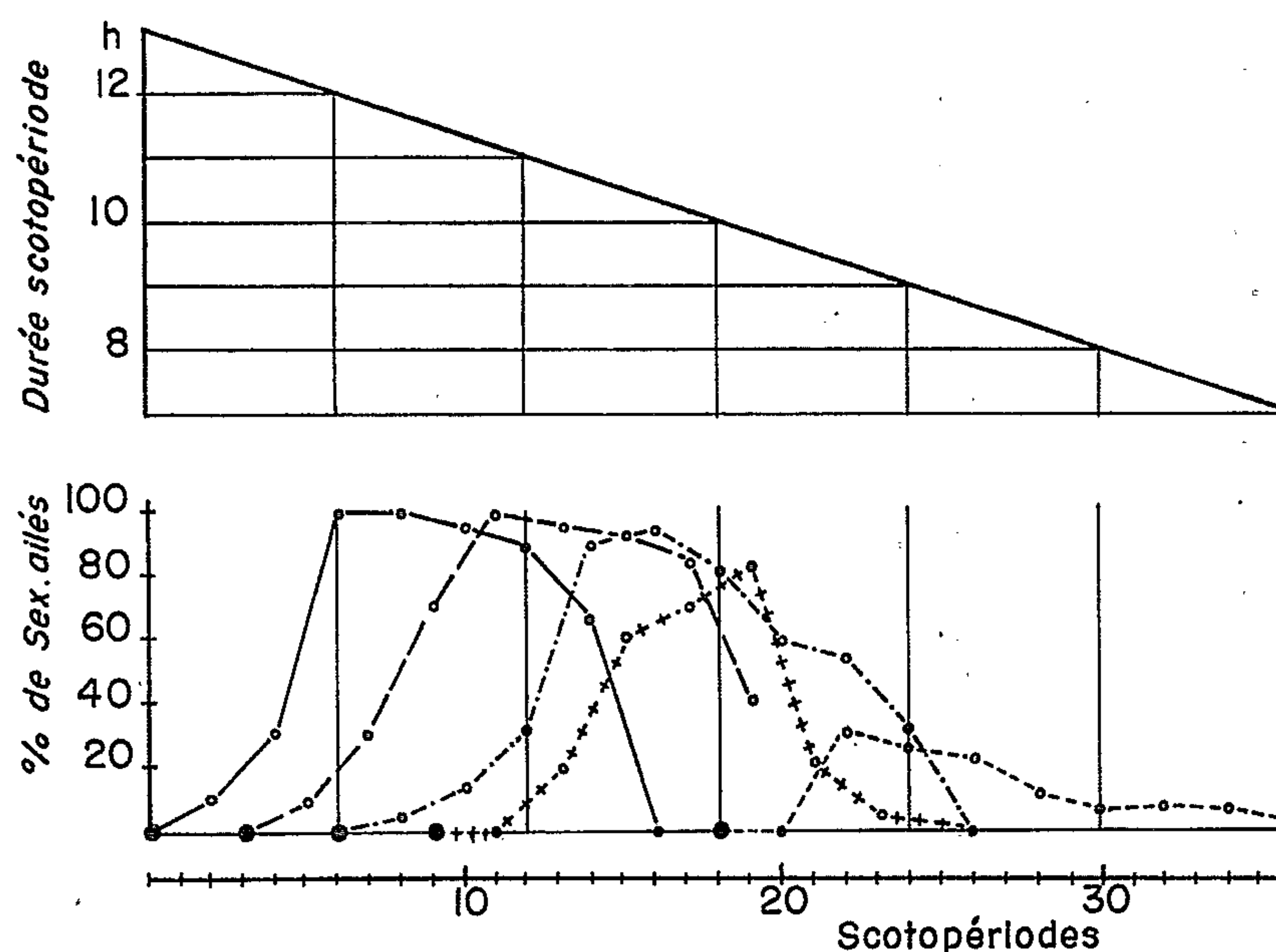


Fig. 1. — Pourcentages de sexupares ailés dans la descendance de virginipares aptères de la lignée 1964 élevés dès la mue imaginale à des scotopériodes initiales de 13 h, 12 h 30 mn, 12 h, 11 h 30 mn ou 10 h diminuant quotidiennement de 10 mn.

Les essais cités dans cette Note ont été réalisés avec deux lignées, constituées respectivement par la descendance de fondatrices récoltées au printemps des années 1949 et 1964 et maintenues en reproduction parthénogénétique continue par l'élevage à 20°, sous un éclairement permanent; les expériences mentionnées dans plusieurs Notes [(2), (3), (4)]

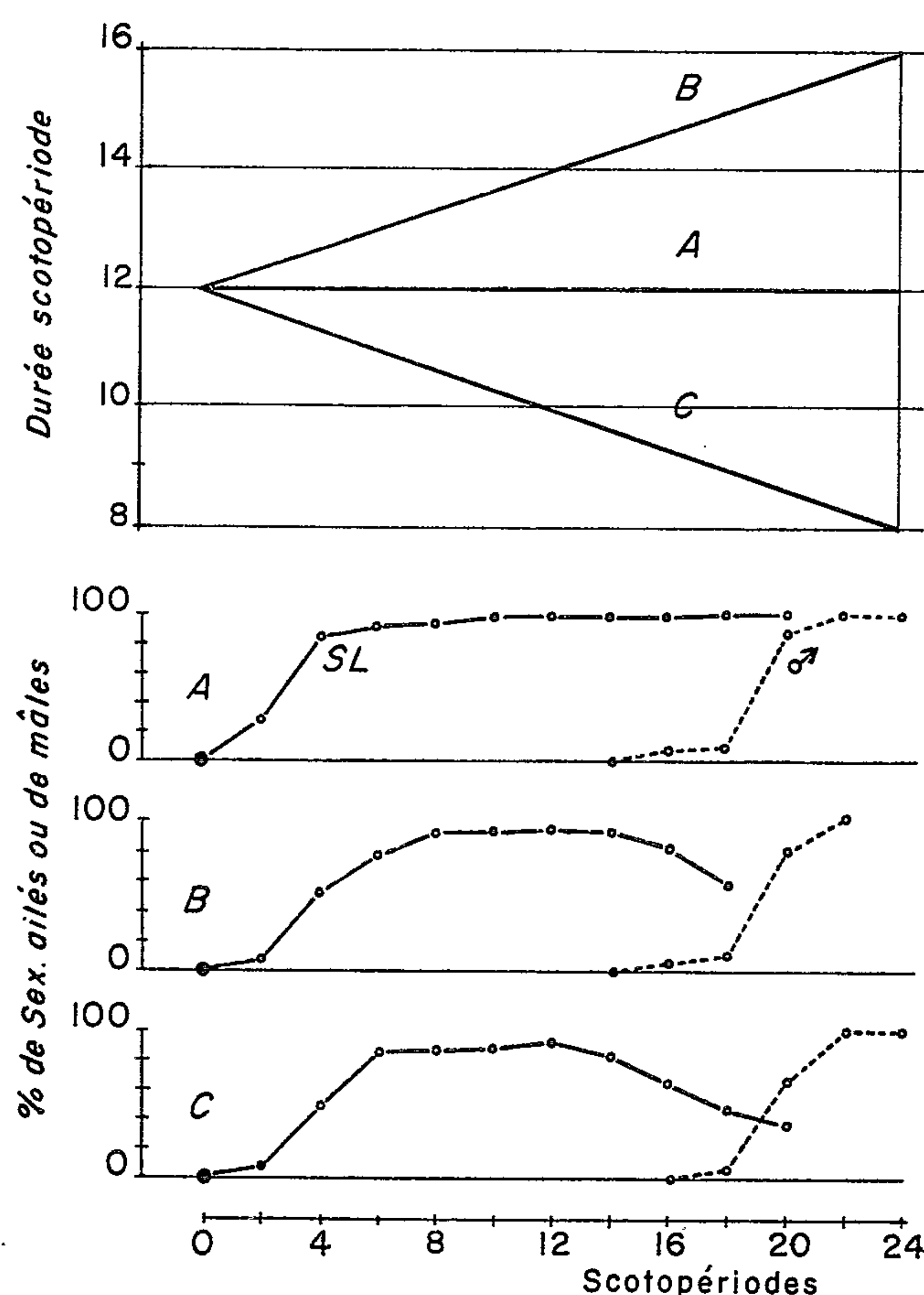


Fig. 2. — Pourcentages de sexupares ailés ou de mâles dans la descendance de trois lots de virginipares aptères de la lignée 1964 élevés dès la mue imaginale à une scotopériode constante de 12 h (A), à une scotopériode initiale de 12 h augmentant (B) ou diminuant (C) quotidiennement de 10 mn.

ont toutes été faites avec la lignée 1949. En élevant en groupe, à 20° et sous une scotopériode de 12 h, des adultes des deux lignées, il a été constaté que les sexupares ailés apparaissent généralement après quatre scotopériodes pour la lignée 1949, après deux et parfois seulement une seule scotopériode pour la lignée 1964; les mâles peuvent naître dès la 14e scotopériode pour les deux lignées. Les sexupares ailés apparaissent plus rapidement et dans une proportion plus élevée à une scotopériode constante de 12 h qu'aux scotopériodes constantes de 11 h, 11 h 30 mn, 12 h 30 mn ou 13 h.

De jeunes imagos des deux lignées ont été élevés dès la mue imaginale à une température constante de 20° et à des scotopériodes initiales de 14 à 9h dont la durée était diminuée quotidiennement de 1 mn 5 s, 3 mn 6 s, 5 mn, 10 mn (*fig.* 1) ou 15 mn; d'autres essais ont été faits avec des scotopériodes initiales de 8 à 14 h dont la durée était augmentée quotidiennement de 2 mn 44 s ou de 10 mn (*fig.* 2). Divers critères ont été utilisés : nombre minimal de scotopériodes permettant l'apparition des premiers sexupares ailés ou d'une proportion de 95 à 100 %, pourcentage global de ces formes, etc.

Dans tous les cas, les conditions optimales ont été fournies par une scotopériode constante de 12 h.

Les résultats fournis par les lignées 1949 et 1964 diffèrent par un certain nombre de points : les scotopériodes minimales permettant l'apparition des sexupares ailés sont de 10 h pour les deux lignées, les scotopériodes maximales sont de 13 h 30 mn pour la lignée 1949 et de 14 h 30 mn pour la lignée 1964.

Pour les deux lignées, une scotopériode constante de 12 h est plus favorable à la production des sexupares qu'une scotopériode de durée croissante ou décroissante; une diminution quotidienne de la durée de la scotopériode de 1 mn 5 s ou de 3 mn 6 s entraîne la production d'une proportion plus élevée de sexupares et l'obtention d'une proportion de 95 à 100 % de sexupares dans un délai plus rapide qu'une diminution journalière de 10 ou de 15 mn.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) L. Bonnemaison, *Tenth. Int. Congress. Entomology, Montréal*, 2, 1956, p. 278.
(2) L. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1663.
(3) L. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1768.
(4) L. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 318.
(5) P. S. Corbet, *J. exper. Biol.*, 33, 1956, p. 1.
(6) M. J. Norris, *Entomol. Expl. et Appl.*, 2, 1959, p. 154.

(*I. N. R. A., Station Centrale de Zoologie agricole, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la répartition des phosphatidopeptides et des phosphoprotéines dans les fractions subcellulaires du cerveau de Rat.* Note (*) de MM. **Marc Ledig** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Parmi les fractions subcellulaires du cerveau de Rat, les gaines de myéline sont les plus riches en phosphatidopeptides. Le taux des phosphoprotéines est le plus élevé dans les noyaux et les gaines de myéline. Une fraction des phosphatidopeptides est libérée par l'éthylène-diamine tétraacétate de sodium suggérant une liaison par des cations bivalents avec les protéines tissulaires.

Des composés extractibles seulement par les solvants organiques en milieu acide ont été obtenus par J. Folch ([1]) en 1952. L'analyse des constituants a révélé l'existence d'une chaîne polypeptidique et des acides gras appartenant à un diphosphoinositide, mais la structure est loin d'être élucidée. Nous avons montré pour notre part que l'hydrolyse alcaline permet de séparer d'une part les constituants de la fraction lipidique et d'autre part des phosphopeptides dont nous en avons isolé 13 de composition différente en acides aminés.

Le rôle biologique des phosphatidopeptides est encore entièrement ignoré. On a cependant constaté que les acides aminés de la fraction peptidique se renouvellent très rapidement et nous avons montré qu'il en est de même en ce qui concerne la copule phosphorée [([2]), ([3])].

Au cours de nos recherches ayant pour objet de préciser le rôle des phosphatidopeptides, il nous a paru intéressant d'étudier leur distribution dans les fractions subcellulaires et leur liaison avec les protéines tissulaires.

Nos essais ont porté sur le cerveau de Rat adulte. Le fractionnement subcellulaire a été réalisé selon une méthode décrite par J. L. Nussbaum et P. Mandel ([4]) qui permet d'obtenir à côté des noyaux, mitochondries et microsomes, des gaines de myéline pures au contrôle du microscope électrique.

L'extraction des phosphatidopeptides a été effectuée selon Folch. Les fractions subcellulaires ont été traitées successivement par un mélange méthanol-chloroforme 1 : 2, l'acétone, l'eau, HCl 0,03 N, l'acétone, et par un mélange méthanol-chloroforme-HCl 1 : 2 : 0,01. Cette dernière solution a été évaporée à sec et soumise à l'hydrolyse pendant 15 h à 37° par KOH N, puis neutralisée par $HClO_4$ concentré. On obtient alors en solution les phosphopeptides provenant des phosphatidopeptides comme nous l'avons montré antérieurement ([5]). Le résidu d'extraction des lipides et des phosphatidopeptides a également été soumis à une hydrolyse alcaline selon G. Schmidt et S. J. Thannhauser ([6]) qui dégrade les acides ribonucléiques (RNA) en ribonucléotides et libère les ions PO_4^{---} des phosphoprotéines ([7]). Les ribonucléotides ont été adsorbés sur du charbon Activit XL 50 et les ions PO_4^{---} qui restent en solution ont été dosés

par la méthode de J. B. Martin et D. M. Doty ([8]). Le phosphore des phosphatidopeptides a été déterminé selon A. P. Briggs ([9]). L'ensemble de nos résultats est résumé dans le tableau ci-contre.

	Noyaux.	Mitochondries.	Microsomes.	Gaines de myéline.	Liquide cytoplasmique.
Phosphatidopeptides.....	2,20 ± 0,30	0,43 ± 0,08	0,72 ± 0,17	5,95 ± 1,70	0,25 ± 0,11
	6 (*)	8 (*)	8 (*)	6 (*)	7 (*)
Phosphoprotéines......	4,02 ± 1,00	0,77 ± 0,13	1,23 ± 0,16	2,50 ± 0,26	0,61 ± 0,16
	5 (*)	7 (*)	6 (*)	6 (*)	7 (*)

Les résultats sont exprimés en microgrammes de phosphore par milligrammes de résidu sec.
(*) Nombre d'expériences.

Il en ressort que les gaines de myéline sont de loin les plus riches en phosphatidopeptides et en contiennent environ 2,7 fois plus que les noyaux, 8,3 fois plus que les microsomes et 13,8 fois plus que les mitochondries. Le liquide cytoplasmique en renferme le moins. Quant aux phosphoprotéines, on en trouve deux fois plus dans les noyaux que dans les gaines de myéline. Les microsomes, les mitochondries et le liquide cytoplasmique en contiennent des quantités nettement inférieures.

Le taux très élevé des phosphatidopeptides dans les gaines de myéline indique que ces composés sont liés aux structures membraneuses. La quantité très faible trouvée dans le liquide cytoplasmique en apporte une confirmation. On conçoit aisément dans cette optique la présence des phosphatidopeptides dans les microsomes et les mitochondries. Il reste par contre à élucider la teneur relativement élevée trouvée dans les noyaux, à moins d'admettre la participation des phosphatidopeptides aux structures du noyau : membrane, nucléole, appareil chromosomal.

En ce qui concerne les phosphoprotéines, nos résultats sont en accord avec ceux publiés antérieurement dans les différentes zones du système nerveux central par Mandel et coll. ([10]) ainsi que ceux trouvés tout récemment par C. Blat et L. Harel ([11]) dans le foie de Rat. Le renouvellement rapide des phosphoprotéines est actuellement universellement admis. Il a été suggéré qu'elles joueraient un rôle dans le transport actif ([12]).

Nous nous sommes également intéressés au mode de liaison des phosphatidopeptides avec le résidu protéique qu'on obtient après le traitement des tissus par les solvants organiques assurant l'extraction des lipides, et par les acides dilués permettant d'éliminer les composés acidosolubles.

Il est apparu qu'un traitement par l'éthylène-diamine tétraacétate de sodium libère une fraction importante des phosphatidopeptides, ce qui fait penser à une liaison par des cations bivalents entre les phosphatidopeptides et les protéines tissulaires.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) Dans *Phosphorus Metabolism*, II, 1952, p. 186, Johns Hopkins Press, Baltimore, Ed. W. D. Mc Elroy et B. Glass.
(2) O. Barnabei et R. Ferrari, *Atti Accad. Sc. Ferrara*, 37-38, 1961, p. 138.

(4) M. Ledig et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 90, 1964, p. 408.
(5) *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1965 (sous presse).
(5) M. Ledig, H. Feigenbaum et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 72, 1963, p. 332.
(6) *J. Biol. Chem.*, 161, 1946, p. 83.
(7) R. H. A. Plimmer et N. M. Bayliss, *J. Physiol.*, 33, 1906, p. 439.
(8) *Anal. Chem.*, 21, 1961, p. 965.
(9) *J. Biol. Chem.*, 53, 1922, p. 13.
(10) P. Mandel, R. Borkowski, S. Harth et R. Mardell, *J. Neurochem.*, 8, 1961, p. 126.
(11) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3659.
(12) P. J. Heald, *Nature*, 193, 1962, p. 451.

(*Centre de Neurochimie du C.N.R.S.* et *Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence d'une activité nucléasique associée au virus de la myéloblastose aviaire, lors de tentatives de purification de ce virus et de son acide ribonucléique* ([1]). Note (*) de Mmes **Martha Rosenbergova**, **Fanny Lacour** et M. **Joseph Huppert**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Pour étudier le RNA au cours de la cancérisation virale, la leucémie myeloblastique aviaire permet d'obtenir *in vitro* de grandes quantités de virus (AMV) facilement détectable grâce à l'enzyme (ATPase) qui lui est associée.

Source de virus. — Des cellules leucémiques isolées à partir de sang de poulets infectés avec de l'AMV, souche BAI, ont été cultivées en suspension à 37° selon la technique de Beaudreau et coll. ([2]) dans le milieu 199 avec 40 μg par 100 ml d'acide folique, 0,5 % de glucose et 50 % de sérum de poulet.

L'estimation de la production virale dans le surnageant a été effectuée selon les données de Mommaerts et coll. ([3]) après avoir déterminé l'activité ATPasique par le dosage direct du phosphore libéré après hydrolyse enzymatique de l'ATP.

Préparation des virus concentrés. — Après une centrifugation de la suspension cellulaire à 1000 t/mn pendant 8 mn, le surnageant est centrifugé à 3 000 t/mn pendant 20 mn pour éliminer les cellules restantes et les gros débris, puis centrifugé à 10 000 g pendant 30 mn pour éliminer les petits débris. Le virus est ensuite sédimenté à 23 000 g pendant 90 mn et le culot est repris dans du tampon citrate de potassium 0,05 M (pH 7,2).

Marquage du virus au ^{14}C. — L'acide orotique ^{14}C monohydrate dont l'activité spécifique est de 200 μC/mM est introduit dans le milieu de culture (1 μC par millilitre de suspension cellulaire) et laissé en incubation pendant 21 h à 37°.

Marquage du virus au ^{32}P. — Les cellules maintenues dans un milieu d'Eagle sans phosphate avec une quantité égale de sérum de poulet dialysé contre du NaCl, 0,14 M, sont incubées pendant 48 h avec du $H_3\,^{32}PO_4$ sans entraîneur à la dose de 100 μC par millilitre de suspension cellulaire.

Essais de purification du virus. — L'examen au microscope électronique, fait par le Docteur L. Benedetti, des culots de virus obtenus après centrifugation différentielle du surnageant de culture cellulaire nous a montré certes une grande richesse en particules virales, mais aussi la présence de contaminants de taille et de forme variables (*pl.* I). Nous avons donc essayé d'améliorer la purification en centrifugeant la suspension virale dans des gradients de différente concentration de sel et de saccharose,

nous inspirant des méthodes conventionnelles de purification des virus infectieux.

Dans le gradient de saccharose nous avons noté deux pics de radioactivité coïncidant parfaitement avec deux pics d'activité ATPasique : toutefois, l'emplacement de ces pics varie d'une expérience à l'autre suivant l'état d'agglomération des virions.

Les centrifugations en gradient de densité, soit de ClCs, soit de ClRb, ont permis d'observer un anneau opaque dans la région de densité 1,19 g/cm^3 qui correspondait au maximum de la radioactivité et de l'activité ATPasique. Cependant, ces préparations ne contenaient plus que 30 % de l'activité initiale du virus semi-purifié, et l'on retrouvait le reste de l'activité ATPasique dans la partie la moins dense du gradient. En outre, l'examen au microscope électronique révélait qu'un pourcentage important des virions était altéré.

Nous avons donc essayé de combiner le gradient de saccharose avec le gradient de densité de tartrate de potassium et de sodium. Trois anneaux ont été observés, le plus dense correspondant à la plus grande concentration virale, mais les virions étaient en partie altérés (*pl.* II). Les anneaux supérieurs étaient encore très riches en virions mélangés à des contaminants cellulaires.

Aussi après avoir pris connaissance des travaux d'O'Connor et coll. [4] qui constatent que le virus de la leucémie murine de Rausher était mieux conservé dans du citrate de potassium, nous avons centrifugé le virus AMV sur un gradient linéaire préformé de 5 à 40 % de citrate de potassium pendant 3 h à 35 000 t/mn dans le rotor SW 39. Le virus a été retrouvé dans un seul anneau dans la zone de densité 1,20 g/cm^3. Au microscope électronique les virions semblaient bien conservés, mais encore contaminés par une certaine quantité de particules ressemblant à des ribosomes cellulaires (*pl.* III).

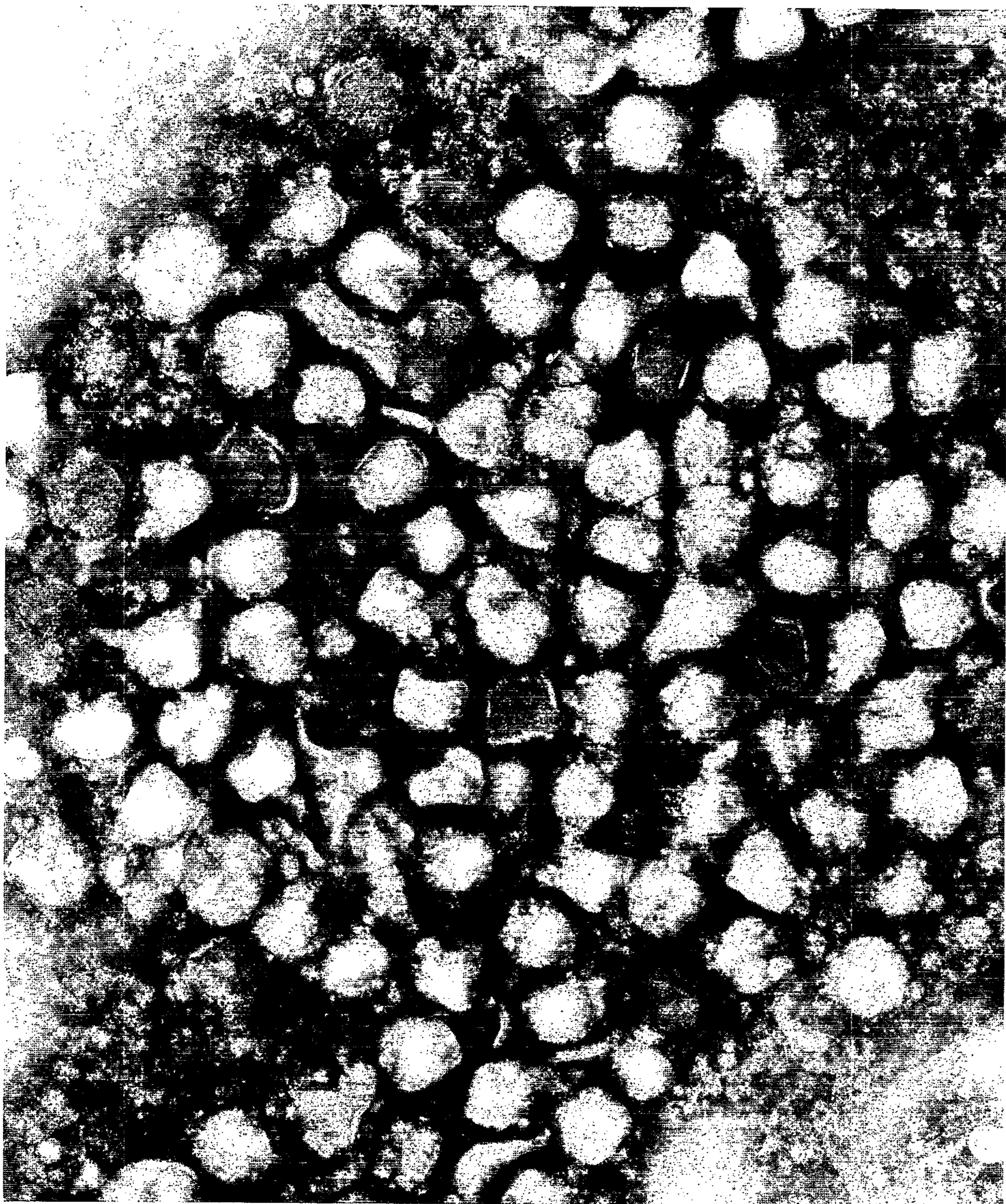
Pour vérifier si cette méthode permettait de séparer les virus des ribosomes, nous avons centrifugé en même temps, dans trois gradients analogues : des ribosomes isolés à partir de foie de poulet leucémique, le virus AMV, un mélange ribosomes-virus. Dans les trois cas, la majorité des particules se retrouvaient dans la même zone de densité.

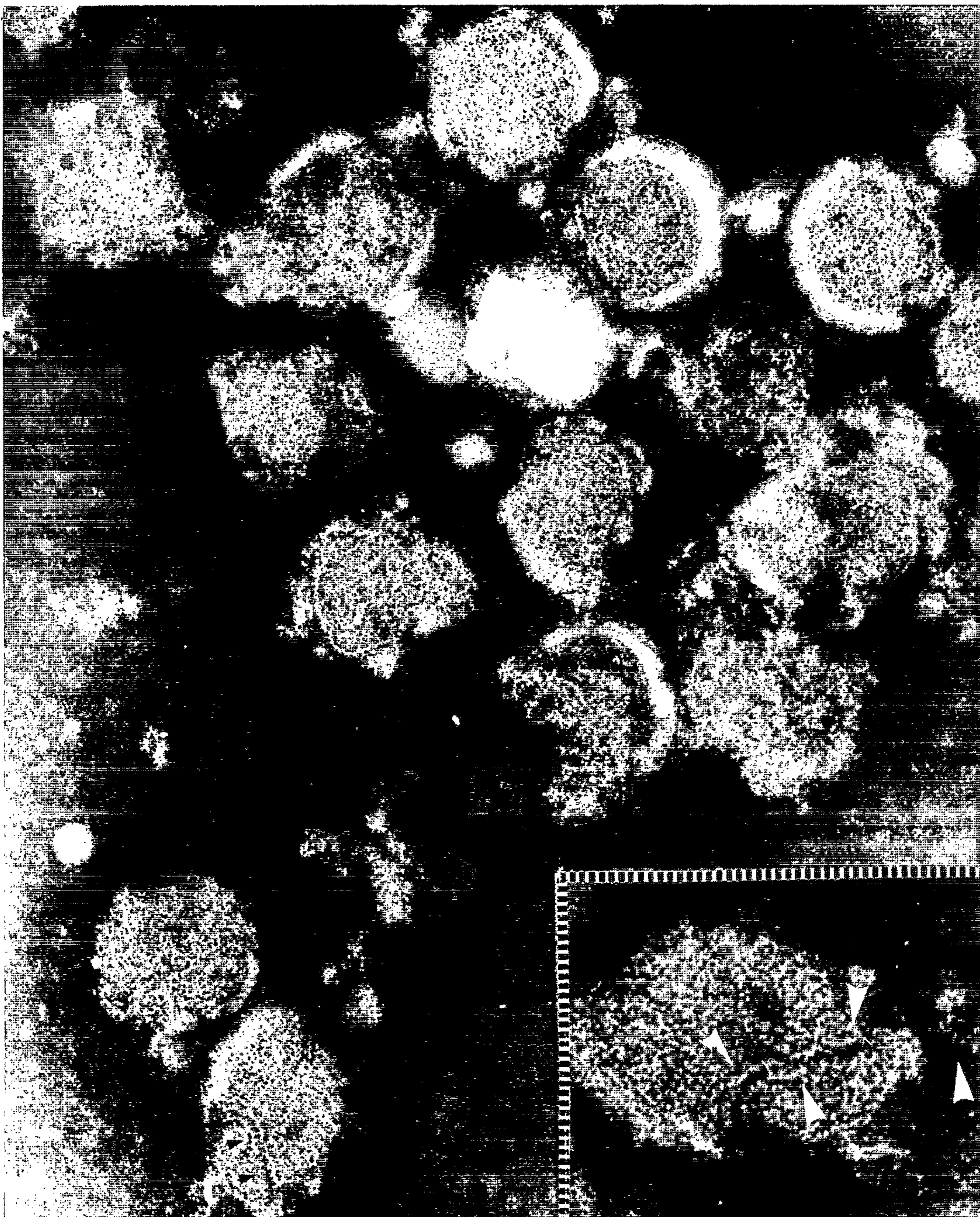
EXPLICATION DES PLANCHES.

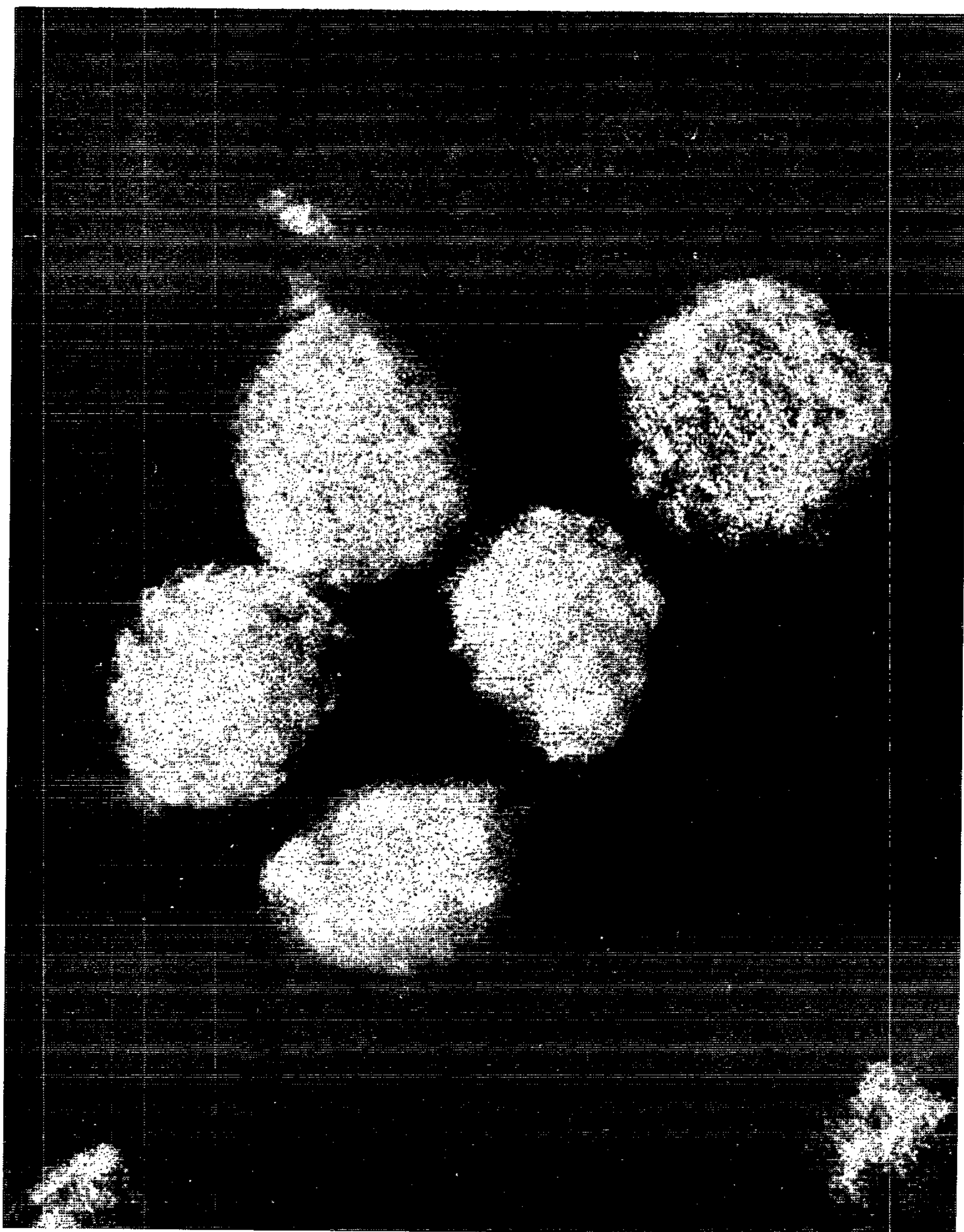
PLANCHE I. — Vue d'ensemble d'une préparation d'AMV concentré, coloration négative; les virions sont enrobés dans du phosphotungstate de K (PTA), pH 7. (G × 160 000.)

PLANCHE II. — AMV purifié en gradient de saccharose et de tartrate de potassium et sodium. Coloration négative PTA. Les virions sont en partie altérés. Le PTA a pénétré à l'intérieur des particules (G × 250 000.) On peut observer des structures à hélice. (Encadré, G × 420 000.)

PLANCHE III. — AMV purifié en gradient de citrate de potassium. Coloration négative PTA. Les virions paraissent bien conservés. (G × 330 000.)

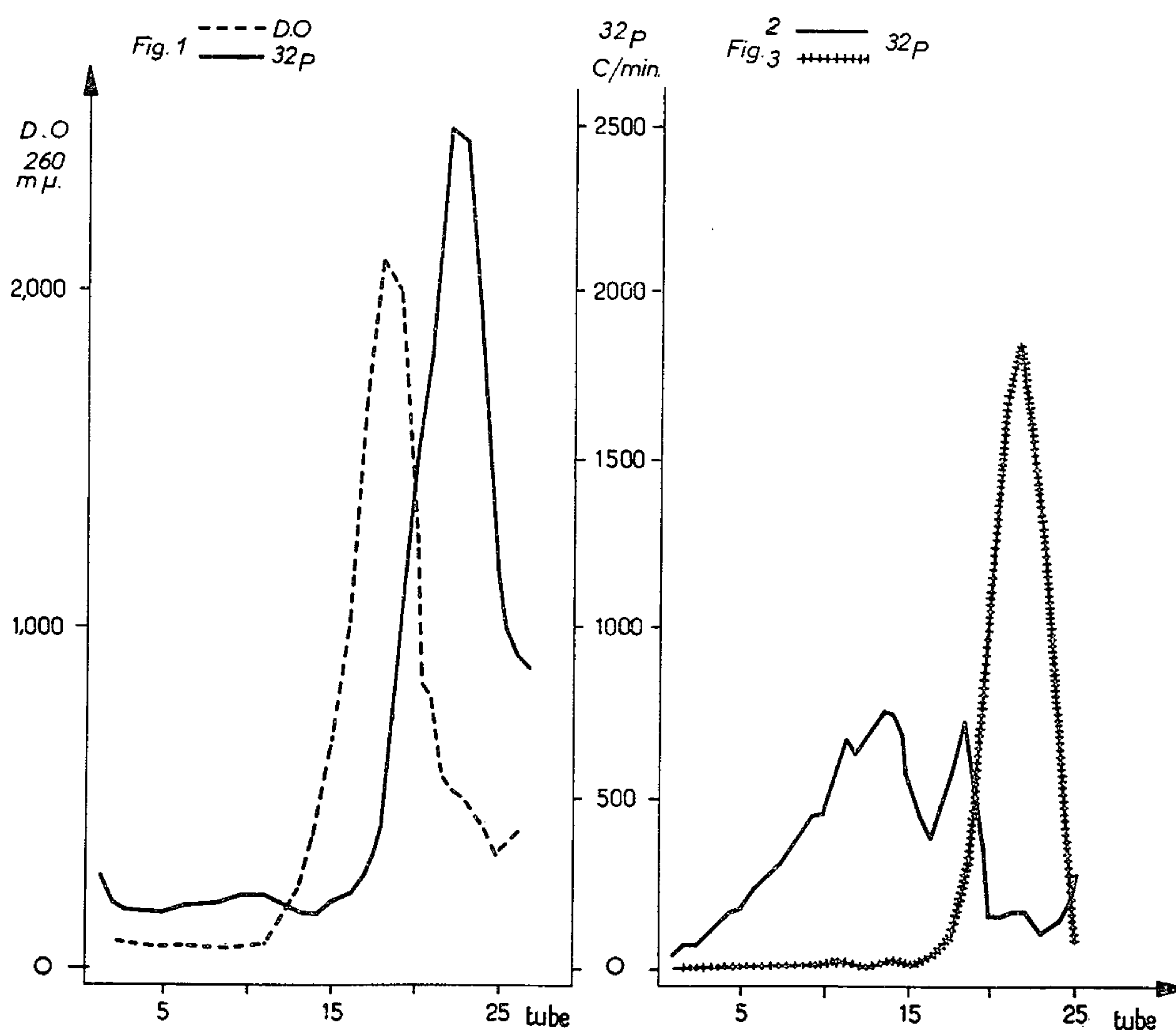






Il semble donc qu'aucune des méthodes que nous avons utilisées ne permette une purification parfaite du virus AMV, et en particulier l'élimination complète des ribosomes, constituant cellulaire pouvant contenir 50 % de RNA.

RNA du virus AMV. — Bien que nous ne soyons pas parvenus à une parfaite purification du virus, nous avons entrepris l'étude du RNA en



Gradient de saccharose 5-20 %, tampon phosphate 0,001 M, bentonite, $MgCl_2$ 10^{-3} M, centrifugation 4 h à 38 000 t/mn (Spinco SW. 39).

Fig. 1. — RNA du virus AMV (radioactivité ^{32}P) et RNA ribosomal entraîneur (densité optique à 260 mμ).

Fig. 2. — RNA ribosomal (radioactivité ^{32}P) incubé 10 mn avec une préparation de moelle normale, puis réextrait au phénol.

Fig. 3. — RNA ribosomal (radioactivité ^{32}P) incubé 2 mn avec un virus AMV, puis réextrait au phénol.

espérant pouvoir identifier et séparer le RNA viral des acides nucléiques cellulaires grâce à ses propriétés de sédimentation, à un marquage radioactif préférentiel, et à sa composition en nucléotides.

La préparation des virus marqués au ^{32}P et centrifugés au gradient de citrate de potassium a été dialysée contre des concentrations décroissantes de citrate de potassium (jusqu'à 0,05 M), puis extraite trois fois au phénol en présence de RNA entraîneur (non radioactif), de tampon

phosphate 0,001 M, de Cl_2 Mg, 0,001 M, de DOC (2 %) et de bentonite (1 %). Le RNA a été précipité par l'éthanol en présence d'acétate de sodium, puis dissous dans du tampon phosphate 0,02 M, pH 7,3.

De nombreuses expériences de centrifugation en gradiant de saccharose ont montré que la totalité de la radioactivité ainsi que le RNA entraîneur mesuré par son absorption en ultraviolet sédimentent lentement et se retrouvent dans un pic léger d'environ 3-6 S (*fig.* 1), ce qui fait penser qu'il s'agit probablement d'un RNA dégradé. Nous nous sommes alors demandé si cette dégradation n'était pas due à une activité enzymatique de la préparation.

Dans cette hypothèse, nous avons mis en présence un RNA ribosomal marqué au ^{32}P, isolé par centrifugation en gradient de saccharose, avec une suspension de virus AMV purifié. Or le RNA ribosomal est très rapidement dégradé même en présence de bentonite, et le RNA réextrait déjà après 2 mn de contact avec le virus, sédimente uniquement à 4-5 S (*fig.* 3). Cette dégradation semble être limitée à la modification de la constante de sédimentation, car après une incubation prolongée jusqu'à 24 h, la quantité de ^{32}P acidosoluble ne dépasse pas 10 %.

Pour vérifier si cette modification du RNA était liée à la présence du virus, et non à d'autres composants de notre préparation, des expériences de contrôle ont été faites avec un autre échantillon du même RNA ribosomal en présence du culot obtenu à partir d'un surnageant de cellules de moelle normale selon la technique utilisée pour la préparation du virus. Or les propriétés de sédimentation du RNA ribosomal n'ont presque pas changé dans ces conditions (*fig.* 2). Le virus EMC purifié est également sans action sur le RNA ribosomal. La dégradation de l'acide nucléique paraît donc s'expliquer par une action enzymatique due à une endonucléase associée au virus AMV.

Il est vraisemblable que nous avons extrait du RNA du virus AMV qui s'est dégradé au cours de l'extraction. Malgré l'état dégradé de cet RNA nous sommes parvenus à séparer du pic radioactif une fraction précipitable par du Mg Cl_2, 0,2 M dont l'analyse des bases diffère des RNA cellulaires soluble et ribosomal par un excès d'acide adénylique. Ces résultats feront l'objet d'une publication plus détaillée. La dégradation très rapide de l'acide nucléique lors de son extraction à partir du virus, pourrait expliquer l'échec de nombreuses tentatives d'obtention d'un RNA macromoléculaire biologiquement actif.

(*) Séance du 3 mai 1965.
(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, contrats n°s 61-FR-060 et 62-FR-054.

(2) G. S. Beaudreau, C. Becker, D. G. Sharp, J. C. Painter et J. W. Beard, *J. Nat. Cancer Inst.*, 20, 1958, p. 351.
(3) E. B. Mommaerts, D. G. Sharp, E. A. Eckert, D. Beard et J. W. Beard, *J. Nat. Cancer Inst.*, 14, 1954, p. 1011.
(4) T. E. O'Connor, F. J. Rauscher et R. F. Zeigel, *Science*, 144, 1964, p. 1144.

(*Institut Gustave Roussy, Villejuif;*
M. R., *Institut de Virologie, Bratislava, Tchécoslovaquie.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 MAI 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **ROGER HEIM**, un volume de M. JEAN DORST, intitulé : *Avant que nature meure*, dont il a écrit une Préface. Il insiste sur l'intérêt de cet Ouvrage qui constitue une mise au point particulièrement documentée et enrichie de nombreuses photographies sur les méfaits causés par l'Homme à la nature et sur les moyens et les compromis qui permettraient de les colmater;

— par M. **MARCEL DELÉPINE**, un livre de M. DENIS I. DUVEEN, intitulé : *Supplement to a bibliography of the works of Antoine Laurent Lavoisier*, 1743-1794; il s'exprime en ces termes :

C'est un volume de 173 pages (écrit en anglais); ce qui se conçoit, l'auteur d'origine anglaise est actuellement à New York où il exploite commercialement une industrie du savon. Il vint, avant 1939, quelque temps dans le laboratoire de Chimie organique du Collège de France, s'y livra à quelques publications — et retourna en Angleterre à cause de la guerre; ensuite, il alla en Amérique.

Son occupation industrielle ne l'empêcha pas de s'intéresser à l'évolution de la Chimie. En 1954, avec le Docteur Herbert S. Klinckstein, il publia une première bibliographie de Lavoisier qui comporta plus de 700 indications. Et depuis, il a poursuivi ses instigations consignées dans le Supplément que je transmets à l'Académie.

Nous ne pouvons que remercier M. Duveen de son offre, mais il nous est permis surtout de lui exprimer nos sentiments de reconnaissance pour son nouveau travail qui fait connaître à ses compatriotes américains une des gloires dont notre pays est si fier.

On y trouvera de nouvelles analyses — numérotées de 706 à 930. La plupart comportent leurs titres en français et sont accompagnées d'un commentaire en anglais.

Enfin, l'Ouvrage se termine par une bibliographie allant de 1787 à 1963. On y trouve 30 fois, de 1950 à 1963, le nom de Duveen.

Sont offerts en hommage :

— par M. **Solomon Lefschetz**, *Stability of Nonlinear control Systems*;

— par M. **Marston Morse**, une série de *tirages à part de ses travaux de mathématiques*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Société Chimique de France : *Journées Chevreul*, Angers, 22-24 mai 1964.

2° *Les origines de la métallographie microscopique*, par J. Laissus.

3° *Pierre Barrère* (1690-1755), *Médecin Botaniste à Cayenne, Correspondant d'Antoine de Jussieu*, par Jean Chaïa.

4° Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de Théorie du potentiel*, dirigé par Marcel Brelot, Gustave Choquet et Jacques Deny.

5° Institut de Biologie physico-chimique. *Rapports sur les travaux effectués au cours de l'année* 1964.

6° Congrès international de Physique nucléaire. 30e anniversaire de la découverte de la radioactivité artificielle, Paris, 2-8 juillet 1964. *Comptes rendus*, 2 volumes.

7° Institut international du Froid. Colloque international d'Abidjan (Côte-d'Ivoire), décembre 1964 : *Les applications du froid en pays tropical*.

8° Palais de la Découverte. Conférence. *Les Psychodysleptiques, poisons de l'esprit*, par Jean Thuillier.

9° *Théorie du puits : application à la méthode de Porchet*, par F. Ferrari.

10° *Diffraction d'une onde cylindrique (ou plane) par un cylindre parabolique de génératrices parallèles à l'onde*, par Louis Robin. [Complément de deux Notes parues dans les *Comptes rendus* (1).]

11° *The antibiotic saga*, par Henry Welch et Félix Marti-Ibañez.

12° *A guide to Antibiotic Therapy*, par Henry Welch.

13° *Antibiotic Therapy for staphylococcal diseases*, par Henry Welch et Max Well Finland.

14° Université de Tirana. Une série de publications.

(1) t. 255, 1962, p. 2385-2387, séance du 5 novembre et p. 2730-2732, séance du 19 novembre.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur M. ÉMILE BRINER, *Correspondant pour la Section de Chimie,* par M. GEORGES CHAMPETIER.

Le 11 avril dernier s'est éteint à Genève, sa ville natale, dans sa 87e année, le Professeur **ÉMILE BRINER**, Membre correspondant de la Section de Chimie de notre Compagnie depuis 1947. Le Professeur Émile Briner avait succédé, en 1912, à son maître Philippe-Auguste Guye à la Direction du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Genève. Il avait occupé la chaire de Chimie théorique, de Chimie technique et d'Électrochimie de l'Université génevoise qui lui avait conféré le titre de Professeur honoraire. L'originalité, la variété et la valeur de ses travaux avaient encore accru la réputation d'un laboratoire tenu en haute estime depuis de nombreuses années. Émile Briner fut l'un des pionniers de la Chimie physique et l'un des principaux animateurs de cette discipline pendant plus d'un demi-siècle.

Le nom d'Émile Briner restera attaché aux recherches sur l'ozone dont il avait fixé les meilleures conditions d'analyse et de préparation, notamment en associant l'abaissement de la température à l'accroissement de la fréquence du courant dans sa production au moyen de l'effluve électrique. Il avait étudié, de façon très approfondie, son action sur les substances organiques. A ce propos, il avait décrit de nouvelles propriétés des ozonides relatives à leur décomposition. Il avait montré, découverte très importante, que l'ozone intervient comme catalyseur d'oxydation dans de très nombreuses réactions chimiques. Plus la dilution de l'ozone est grande, plus le nombre de molécules d'oxygène entraînées dans l'oxydation est élevé. Ces travaux l'avaient conduit à déterminer la structure des ozonides en utilisant, l'un des premiers, la spectrographie infrarouge et à rechercher le mécanisme des phénomènes d'autoxydation.

Dans le domaine de l'électrochimie, les recherches d'Émile Briner sur la combinaison des gaz par action de l'étincelle ou de l'arc électrique font autorité. Elles eurent une importance reconnue alors que la synthèse de l'oxyde azotique, prélude de celle de l'acide nitrique, par le procédé à l'arc était en plein essor. Il a montré à quel point le rendement de ces réactions peut être modifié par l'adjonction de certains éléments au métal des électrodes et par le changement de fréquence du courant. Il a accumulé dans ces études un nombre considérable de faits expérimentaux et montré les limites qu'on peut espérer atteindre dans les opérations industrielles.

Précurseur en cinétique chimique, Émile Briner a étudié l'influence de la pression sur la stabilité de l'oxyde azotique. Il a constaté que ce gaz, réputé stable, se transforme spontanément en 1 h, sous 300 atm de pression, en un mélange liquide bleu d'oxyde et d'anhydride azoteux. Les combinaisons azotées ont particulièrement retenu son attention. Il a effectué de nombreux travaux sur la peroxydation de l'oxyde azotique, sur l'action de l'eau, sur les oxydes d'azote, sur le chlorure de nitrosyle, sur les réactions entre le peroxyde d'azote et le gaz sulfureux, sur la fixation des gaz nitreux par la chaux, par le carbonate de calcium et par les phosphates naturels. Les faits nouveaux qu'il a décrits ont eu une grande importance technique. On lui doit aussi des recherches sur la composition de l'eau régale, et sur les équilibres chimiques auxquels donne lieu ce mélange.

Émile Briner était un expérimentateur de talent, mais il était aussi l'auteur de travaux théoriques. Il a montré que dans les études sur la formation de l'oxyde azotique à haute température, il était nécessaire de rectifier les calculs de Nernst et Haber en faisant intervenir la décomposition des molécules en atomes. Il a vérifié expérimentalement que ses prévisions étaient justifiées. Dès 1915, devançant d'une trentaine d'années les idées admises, Émile Briner avait suggéré que l'énergie solaire doit trouver son origine dans les phénomènes radioactifs et non dans des réactions chimiques.

L'autorité d'Émile Briner avait largement dépassé les frontières de la Suisse, où il fut Président du Conseil de la Chimie. Il était Docteur *honoris causa* des Universités de Paris, de Bruxelles et de Bâle. Il avait été membre de la Commission scientifique de l'Institut international de Chimie Solvay et Président de la Commission des Tables de constantes de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée. Il fut l'un des membres fondateurs de la Société de Chimie physique qui l'avait nommé Président d'honneur. Il était aussi membre de la Société chimique de France. Le gouvernement français lui avait décerné la Légion d'honneur.

Homme doux et affable, n'élevant jamais la voix dans les réunions internationales, Émile Briner savait néanmoins faire accepter ses points de vue par la sûreté et la droiture de ses jugements qui lui valaient la confiance de tous.

Émile Briner était très attaché à notre Pays. Il avait donné la preuve de son amitié au cours des deux guerres que nous avons subies. Il se trouvait toujours en tête des initiatives qui pouvaient aider la propagande française, sauvegarder nos intérêts scientifiques ou faciliter la reconstruction de nos laboratoires dévastés. Il aimait venir à Paris où une longue et fidèle amitié le liait à notre regretté confrère Pierre Jolibois. Il appréciait nos arts, notre littérature, les doux paysages de l'Ile-de-France. Sa disparition a été douloureusement ressentie par tout le monde scientifique, mais la peine est encore plus grande pour ceux qui ont eu la joie de bien le connaître et l'honneur de mériter son estime.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Alfred Fessard** rend compte d'une cérémonie en l'honneur de Claude Bernard qui s'est tenue à l'Université de Minnesota, Minneapolis, U. S. A., les 15, 16 et 17 avril derniers :

L'Université américaine de Minnetosa, à Minneapolis, vient de célébrer la mémoire d'un de nos plus illustres devanciers, le physiologiste Claude Bernard, à l'occasion du centenaire de la publication de sa célèbre *Introduction à l'Étude de la Médecine expérimentale.*

Les promoteurs et organisateurs de cette manifestation étaient les Professeurs Maurice B. Visscher, Chef du Département de Physiologie de l'Université et Francisco Grande, ancien physiologiste espagnol, devenu américain. Grâce à l'aide de la *Louis and Maud Hill Family Foundation*, un colloque scientifique intitulé « Claude Bernard Memorial Symposium » put être organisé, auquel prirent part un certain nombre de personnes venues d'autres universités des États-Unis, et deux autres de l'étranger, le Professeur Bernardo Houssay, de Buenos-Aires, et moi-même.

Dans sa lettre d'invitation, le Professeur Visscher m'avait écrit : « A cette époque d'énorme expansion des entreprises de recherche scientifique, en médecine comme ailleurs, nous avons trop tendance à perdre de vue nos fondements philosophiques et historiques. Nous avons pensé qu'il serait utile d'attirer l'attention sur la part jouée par Claude Bernard dans le développement de la médecine moderne, par ses contributions expérimentales et par l'influence qu'il a exercée sur la pensée et sur les travaux des autres ».

Le Symposium, avec ses 12 conférences, répondit parfaitement à cette double intention.

D'une part, on y entendit de substantiels exposés sur les découvertes majeures de Claude Bernard et sur les prolongements modernes auxquels elles donnèrent lieu; il y eut, d'autre part, des exégètes de la pensée bernardienne qui trouvèrent des voies originales pour en disserter avec talent; tels le Professeur D. C. Tosteson, sur le thème de « La signification de la philosophie scientifique de Claude Bernard pour la Recherche médicale contemporaine et l'Éducation », et le Professeur R. Virtanen, dans un essai plein de finesse, commentant le propos de celui qui écrivait, confiant dans l'avenir de la Science : « J'ai la conviction que lorsque la Physiologie sera assez avancée, le poète, le philosophe et le physiologiste s'entendront tous », optimisme qui était assez dans le ton des anticipations généreuses de l'époque de Renan.

Au milieu d'une assistance recueillie et de qualité, en écoutant ces conférences, toutes de haute tenue, je me disais qu'il était bien réconfortant

de constater que l'homme génial né sur notre sol, et qui donna sa charte à la Médecine scientifique, avait, après un siècle de progrès techniques fulgurants, conservé tout son prestige aux yeux des élites savantes du monde entier, et continuait d'être proposé en exemple aux jeunes générations.

COMMISSIONS ACADÉMIQUES.

A l'unanimité des suffrages, MM. **Paul Montel**, **René Garnier** et **Jean Leray** pour la Division des sciences mathématiques et physiques, **François de Gaudart d'Allaines**, **Lucien Plantefol** et **Albert Policard** pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus Associés étrangers pour la place vacante par la mort d'*Alfred Blalock*.

PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS, DÉSIGNATIONS.

M. **Maurice Fontaine** est délégué à la 1re Assemblée générale de la future **Association internationale d'Océanographie biologique**, qui aura lieu à Leningrad en mai 1966.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur une propriété des anneaux artiniens.*

Note (*) de M. **René Ouzilou**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On retrouve, à partir d'une propriété remarquable de certains modules sur un anneau artinien, des propriétés de ces modules.

Dans ce qui suit, A désigne un anneau ayant un élément unité; tous les A-modules considérés sont unitaires.

1. Rappelons que le contremodule d'un A-module M est le module défini par l'injection canonique de l'anneau $\mathcal{E}_A(M)$ des endomorphismes de M dans l'anneau $\mathcal{E}(M)$ des endomorphismes du groupe additif de M.

(1.1) Proposition. — *Pour tout anneau artinien* A, *le contremodule d'un* A-*module* M, *semi-simple ou injectif, est toujours de type fini.*

En effet, comme A est artinien, il existe dans l'ensemble des annulateurs des parties finies de M un élément maximal $\text{ann}(\mathbf{x}) = \text{ann}(x_1, \ldots, x_n)$. Pour tout $y \in M$, on a alors $\text{ann}(\mathbf{x}) \subset \text{ann}(y)$, ce qui permet de définir un homomorphisme u du sous-module $A\mathbf{x}$ de M^n dans le module M, telle que $u(\mathbf{x}) = y$. Si M est injectif ou semi-simple (cas où $A\mathbf{x}$ est facteur direct de M^n), u est induit par un homomorphisme $\varphi : M^n \to M$, ce qui donne $y = \varphi_1(x_1) + \ldots + \varphi_n(x_n)$, où $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ sont les composantes de φ.

En particulier, on retrouve la propriété bien connue : le contremodule d'un module M sur un anneau semi-simple est toujours de type fini [(1), § 5].

(1.2) Corollaire. — *Si* M *est un module semi-simple isotypique sur un anneau artinien* A, *l'anneau* A_M *des homothéties de* M *est simple.*

Car, M étant fidèle sur A_M, $(A_M)_s$ peut être immergé dans un produit fini M^n [(1), § 2].

2. Rappelons qu'un anneau A est *primitif* s'il existe un A-module simple et fidèle; ainsi, en vertu de (1.2), on a :

(2.1) Proposition. — *Pour qu'un anneau* A *soit simple, il faut et il suffit qu'il soit artinien et primitif.*

Cette propriété sera améliorée ci-dessous.

On dit qu'un idéal bilatère $\mathfrak{p}$ de A est *primitif* si l'anneau $A/\mathfrak{p}$ est primitif; ces idéaux sont les transporteurs à gauche de A dans ses idéaux à gauche maximaux et leur intersection est le radical de A (2).

Tout idéal bilatère maximal est primitif; réciproquement :

(2.2) Corollaire. — *Si* A *est un anneau artinien, tout idéal primitif de* A *est un idéal bilatère maximal; le radical* A *est alors l'intersection des idéaux bilatères maximaux de* A.

3. Un anneau A est dit *premier* si l'idéal o de A est premier, c'est-à-dire si le demi-groupe multiplicatif des idéaux bilatères de A n'a pas de diviseurs de zéro.

Dans tout anneau, un idéal primitif est premier.

(3.1) Proposition. — *Si* A *est un anneau artinien, tout idéal premier de* A *en est un idéal bilatère maximal.*

En effet, si P (resp. M) est le spectre premier (resp. maximal) de A, l'adhérence $\overline{M}$ de M dans P est égale à l'enveloppe première du radical de A (2.3) qui est nilpotent [([1]), § 6]; d'où $\overline{M} = P$. Par ailleurs, toute partie finie de M est fermée dans P et, comme M est fini, on a bien M = P.

(3.2) Corollaire. — *Pour qu'un anneau soit simple, il faut et il suffit qu'il soit artinien et premier.*

4. Compte tenu de la propriété suivante, corollaire du théorème de densité [([1]), § 4] : si le contremodule d'un A-module semi-simple M est de type fini, le bicommutant de M est égal à A_M, on a, d'après (1.1) :

(4.1) Proposition. — *Le bicommutant d'un module semi-simple* M *sur un anneau artinien* A *est identique à* A_M.

(4.2) Ceci permet d'obtenir facilement le théorème de Jacobson-Bourbaki ([3]) comme suit :

Deux corps opposés K et K^o s'identifient canoniquement à deux sous-anneaux de $\mathcal{L}(K)$ commutants l'un de l'autre. Si A est un sous-anneau de $\mathcal{L}(K)$ contenant K^o et de degré fini sur K^o, le bicommutant A'' de A dans $\mathcal{L}(K)$ est égal à A : en effet, K étant un K^o-module semi-simple est, *a fortiori*, un A-module simple; comme A est artinien, cette assertion résulte immédiatement de (4.1).

En conséquence, la commutation dans $\mathcal{L}(K)$ établit une correspondance biunivoque entre les sous-corps L de K d'indice fini et les sous-anneaux A de $\mathcal{L}(K)$ contenant K^o et de degré fini sur K^o; de plus, on a toujours $[K : L] = [L' : K^o]$.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) N. Bourbaki, *Algèbre*, Hermann, Paris, 1958, chap. 8.
([2]) N. Jacobson, *A topology for the set of primitive ideals in an arbitrary ring* (*Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 1945).
([3]) N. Jacobson, *Lectures in abstract algebra*, 3, Van Nostrand, 1964.

(*Faculté des Sciences, Département de Mathématiques, 15, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e, Rhône.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une application de la transformation de Hilbert à la théorie des polynomes orthogonaux.* Note (*) de M. **Pascal Maroni**, présentée par M. Paul Montel.

On utilise une propriété de la transformation de Hilbert qui permet d'étudier la suite de polynomes « associée » (¹) à une suite donnée, sans introduire les fractions continues. Incidemment, on met en évidence une suite de nombres qui généralisent les nombres de Gregory (⁵).

1. Soit $\{P_n(z)\}$, $n \geq 0$ une suite de polynomes à coefficients réels, l'indice n indiquant le degré de polynome. Soit, d'autre part, $s \to w(s)$ une fonction numérique de $L[0,1]$ telle que $\overline{w}_0 = \int_0^1 w(s)\,ds \neq 0$. Par définition, on appelle suite associée à $\{P_n(z)\}$ par rapport à w la suite de polynomes définis par

$$\hat{P}_n(s) = \int_0^1 \frac{P_{n+1}(s') - P_{n+1}(s)}{s'-s} w(s')\,ds'. \tag{1.1}$$

Nous nous proposons de résoudre le problème inverse : se donnant $w \in L[0,1]$, $\overline{w}_0 \neq 0$ et la suite $\{\hat{P}_n(z)\}$, déterminer les suites $\{P_n(z)\}$ vérifiant (1.1). Pour cela, nous généralisons un résultat du Carleman [2] à l'aide d'une méthode due à Tricomi [3], basée sur une propriété de la transformation de Hilbert.

Pour $s \in]0,1[$, on peut écrire (1.1) sous la forme

$$\hat{P}_n(s) = \mathcal{T}_s\{P_{n+1} w\} - P_{n+1}(s)\,\mathcal{T}_s\{w\} \tag{1.2}$$

en posant, d'une façon générale

$$\mathcal{T}_s\{\sigma\} = \int_0^1 \frac{\sigma(s')}{s'-s}\,ds'; \qquad 0 < s < 1,$$

pour toute $\sigma \in L[0,1]$, l'intégrale étant prise au sens de la valeur principale.

Nous ferons les hypothèses suivantes sur la fonction $s \to w(s)$:

$$\left\{\begin{array}{lll} (C_1) & w \in L[0,1], \quad \overline{w}_0 \neq 0, & \\ (C_2) & \pi^2 w^2(s) + \mathcal{T}_s^2\{w\} > 0, & \forall s \in [0,1], \\ (C_3) & \gamma(w; z) = \displaystyle\int_0^1 \frac{w(s)}{s-z}\,ds \neq 0, & \forall z \in C - [0,1], \quad \mathrm{Im}\, z \geq 0 \end{array}\right.$$

Lorsque $w(s) \geq 0$, $\forall s \in [0,1]$, la condition (C_3) est vérifiée. Si, de plus, $w(s) > 0$ $\forall s \in]0,1[$, la condition (C_2) est également satisfaite.

2. Considérons la transformation de Hilbert :

$$\hat{u}(s) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u(s')}{s'-s}\,ds' \qquad (-\infty < s < +\infty),$$

où l'intégrale est prise au sens de la valeur principale. Nous ferons usage de la propriété suivante [4] : soit $\Phi(z)$ une fonction holomorphe dans

$\operatorname{Im} z > 0$ et telle que $\Phi(s+it)$ converge presque partout lorsque $t \to +0$ vers une fonction limite $\Phi(s+io)$ appartenant à $L_p(-\infty, +\infty)$, $p > 1$. On a alors :

$$(2.1) \qquad \mathcal{R}\,\Phi(s+io) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im}\Phi(s'+io)}{s'-s}\,ds' \quad \text{p.p.}$$

Nous pouvons démontrer le résultat suivant en appliquant (2.1) à une fonction convenable :

LEMME 2.1. — *Soit w vérifiant les conditions* (C). *A tout polynome $q(z)$ de degré $n \geq 0$ à coefficients réels, correspond un polynome $Q(z)$ de degré $n+1$ qui vérifie les égalités suivantes :*

$$(2.2) \qquad Q(s) = \frac{q(s)\,\mathcal{T}_s\{w\}}{\pi^2 w^2(s) + \mathcal{T}_s^2\{w\}} + \mathcal{T}_s\{q(s')\,\Omega(w; s')\} \qquad \text{pour} \quad 0 < s < 1,$$

$$(2.3) \qquad Q(z) = \frac{q(z)}{\gamma(w; z)} + \gamma(\Omega; z) \qquad \text{pour} \quad z \in C - [0, 1],$$

où

$$(2.4) \qquad \Omega(w; s) = \frac{w(s)}{\pi^2 w^2(s) + \mathcal{T}_s^2\{w\}}.$$

En posant

$$q(z) = \sum_{\nu=0}^{n} q_\nu z^{n-\nu},$$

on a

$$Q(z) = \sum_{\nu=0}^{n+1} z^{n+1-\nu} \frac{1}{\overline{w}_0} \sum_{\lambda+\mu=\nu} q_\lambda K_\mu,$$

où la suite K_μ est donnée par

$$(2.5) \qquad K_0 = -1; \qquad \sum_{\mu=0}^{m+1} \overline{w}_{m+1-\mu} K_\mu = 0 \quad (m \geq 0); \qquad \overline{w}_m = \int_0^1 s^m w(s)\,ds.$$

Comme corollaire du lemme précédent, on obtient le

THÉORÈME 2.1. — *Pour toute w vérifiant* (C), *on a*

$$(2.6) \qquad \overline{\Omega}_m = \int_0^1 s^m\,\Omega(w; s)\,ds = \frac{K_{m+2}}{\overline{w}_0} \qquad (m \geq 0),$$

où les nombres K_m sont donnés par (2.5).

Remarque. — Les nombres K_m ont été définis par le développement :

$$\frac{1}{\gamma(w; z)} = \frac{z}{\overline{w}_0} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{K_\mu}{z^\mu}; \qquad |z| > 1.$$

Ils généralisent ainsi les nombres de Gregory obtenus en prenant $w(s) = 1$. La formule (2.6) généralise la représentation intégrale connue de ces nombres ([5]).

3. A partir du lemme 2.1 et du théorème 2.1, on peut démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME 3.1. — *Le polynome* $Q(s)$ *défini par* (2.2) *est solution de l'équation*

$$q(s) = \mathfrak{T}_s\{P\varpi\} - P(s)\,\mathfrak{T}_s\{\varpi\}.$$

La solution générale de cette équation s'écrit

$$P(s) = Q(s) + C \qquad (C \text{ arbitraire}).$$

Soit $\{\hat{P}_n(z)\}$, $n \geq 0$ une suite de polynomes, n indiquant le degré; soit $\{Q_{n+1}(z)\}$, $n \geq 0$ la suite de polynomes correspondant aux $\hat{P}_n$ d'après le lemme 2.1. La suite $\{\hat{P}_n\}$ est *associée* par rapport à ϖ à chacune des suites $\{P_n(z) = Q_n(z) + C_n\}$, C_n arbitraire (avec $P_0 = Q_0 = C_0$ par définition).

Rappelons que, d'après Sherman [6], pour toute suite $\{P_n\}$ de polynomes orthogonaux sur $[0,1]$ par rapport à ϖ, la suite associée $\{\hat{P}_n\}$ est orthogonale sur $[0,1]$ par rapport à Ω définie par (2.4). On peut également démontrer ce fait à partir de (1.2). Réciproquement, le lemme 2.1 permet de démontrer le résultat suivant :

THÉORÈME 3.2. — *Pour toute suite* $\{\hat{P}_n\}$ *orthogonale sur* $[0,1]$ *par rapport à* Ω, *la suite* $\{Q_n\}$ *définie comme ci-dessus est orthogonale sur* $[0,1]$ *par rapport à* ϖ.

Remarque. — Contrairement à ce qui avait lieu dans [6], les résultats précédents ont été obtenus sans l'intervention des fractions continues associées à $\gamma(\varpi; z)$.

4. Nommons *module de Lipschitz* une fonction numérique m définie sur $[0, a]$, $a > 0$, continue, nulle à l'origine et vérifiant $m(x) \geq x$ pour tout $x \in [0, a]$. Soit I un intervalle quelconque de $[0,1]$, notons $\mathrm{Lip}(m(x); I)$ l'espace vectoriel des fonctions numériques mesurables sur $[0,1]$ et vérifiant localement dans I une condition de Lipschitz par rapport au module m. Soit M_∞ l'ensemble des modules de Lipschitz tels que

$$\int_0^a \frac{m(x)}{x} \operatorname{Log}^\rho\left(\frac{1}{x}\right) dx < +\infty, \quad \forall \rho \geq 0.$$

Dans ces conditions, considérons l'espace $E[0,1]$ des fonctions numériques ϖ définies dans $]0,1[$ et vérifiant les conditions :

a. Pour chaque ϖ, il existe un module de Lipschitz $m \in M_\infty$ tel que $\varpi \in L[0,1] \cap \mathrm{Lip}(m(x);]0,1[)$.

b. $\varpi(s) \geq 0$, $\forall s \in [0,1]$.

c. $\pi^2\varpi^2(s) + \mathfrak{T}_s^2\{\varpi\} > 0$, $\forall s \in [0,1]$.

d. $\int_0^1 [\varpi(s)/s]\, ds = +\infty$; $\int_0^1 [\varpi(s)/1 - s]\, ds = +\infty$.

Tout élément de E[o,1] vérifie les conditions (C). On peut démontrer le résultat suivant :

THÉORÈME 4.1. — *Soit* $\omega_s\{w\} = [\Omega(w; s)/s(1-s)]$. *Pour toute* $w \in$ E[o,1], *la fonction* $s \to \omega_s\{w\}$ *est aussi dans* E[o,1]. De plus :

$$\omega_s\{\omega_{s'}\{w\}\} = w(s), \quad 0 < s < 1.$$

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) ERDELYI, MAGNUS, OBERHETTINGER et TRICOMI, *Higher transcendental functions*, 2, 1955, New York.

(2) CARLEMAN, *Arkiv. f. Math.*, 16, n° 26, 1922, p. 1-19.

(3) TRICOMI, *Annali di Mat.*, (4), 39, 1955, p. 229-244.

(4) TITCHMARSCH, *Introduction to the theory of Fourier integrals*, University Press, Oxford, 1937.

(5) BARRUCAND, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1727.

(6) SHERMAN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 35, 1933, p. 64-87.

(*Institut Blaise Pascal,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la suite des différences divisées successives relatives à une fonction analytique.* Note (*) de M. **Michel Pommiez**, présentée par M. Paul Montel.

Une généralisation d'un théorème de Paley-Wiener-Boas sur les bases voisines permet d'étendre à certaines suites de différences divisées des propriétés obtenues dans une Note précédente (1) pour les restes successifs des séries entières.

1. Introduction. — 1° *Espace* $\mathcal{H}(D)$. — Soit D un domaine du plan complexe; on désignera par $\mathcal{H}(D)$ l'espace des fonctions holomorphes dans D, muni de la topologie de la convergence uniforme sur tout compact de D. On notera $\mathcal{H}_R$ l'espace $\mathcal{H}(\Omega(R))$ [où $\Omega(R)$ désigne le disque $|z| < R$], et $\mathcal{H}$ l'espace $\mathcal{H}_1$.

2° *Différences divisées.* — Soit $f \in \mathcal{H}(D)$ et $(\lambda_n)_{n\geq 1}$ une suite de points de D; on définit la suite $(f_{(n)})_{n\geq 0}$ par les égalités :

$$f_{(0)} = f; \qquad f_{(n)}(z) = \frac{f_{(n-1)}(z) - f_{(n-1)}(\lambda_n)}{(z-\lambda_n)} \qquad \text{pour} \quad n = 1, 2, \ldots.$$

On écrira aussi plus explicitement :

$$f_{(n)}(z) = [f(\lambda_1), f(\lambda_2), \ldots, f(\lambda_n), f(z)] \qquad \text{pour} \quad n = 1, 2, \ldots.$$

Remarques :

a. Si $\lambda_n = 0$, $\forall n$, on obtient la suite $f_{(n)}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{n+k} z^k$ étudiée dans (1).

b. Si $f(z) = a_0 + \sum_{n=1}^{k} a_n (z-\lambda_1) \ldots (z-\lambda_n)$, $f_{(n)}(z)$ est le quotient par $(z-\lambda_1) \ldots (z-\lambda_n)$ du reste de rang $n-1$.

2. Théorème sur les bases voisines de $\mathcal{H}_R$.

1° Lemme. — *Soit $(g_n)_{n\geq 0}$ une base de $\mathcal{H}_R$ telle que :*

H$_1$. *les coordonnées a_n de toute $f \in \mathcal{H}_R$ vérifient l'inégalité :*

$$\limsup |a_n|^{\frac{1}{n}} \leq \frac{1}{R};$$

H$_2$. $\forall r < R$, *on a* : $\limsup \left[\operatorname{Max}_{|z|\leq r} |g_n(z)|\right]^{1/n} \leq r$;

H$_3$. $g_n(z) = z^n \varphi_n(z)$, *où* $\varphi_n \in \mathcal{H}_R$ *et* $\varphi_n(0) \neq 0$, $\forall n \geq 0$.

Alors, l'application $\mathcal{L} : f \to F = \sum_{n=0}^{\infty} [f^{(n)}(0/n!]\, g_n$ *est un automorphisme algébrique et topologique de* $\mathcal{H}_R$.

Démonstration. — Il est évident que $\mathcal{L}$ est définie et linéaire sur $\mathcal{H}_R$; le fait que (g_n) soit une base et H$_1$ entraînent que $\mathcal{L}$ est bijective. Pour établir la continuité de $\mathcal{L}$, il suffit de vérifier que $f_p \to 0 \Rightarrow \mathcal{L}(f_p) \to 0$.

Enfin, $\mathcal{H}_R$ étant un espace de « type F », il résulte d'un théorème de Banach [*cf* (2), p. 57] que $\mathcal{L}^{-1}$ est elle-même continue.

2° THÉORÈME. — *Soit* $G_n = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k(n)\, g_{n+k}$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$, *où les* g_n *satisfont aux hypothèses du lemme précédent et où* $\alpha_0(n) = 1$, $\forall n$. *Supposons que* $H_n(R) = \sum_{k=1}^{\infty} |\alpha_k(n)|\, R^k < +\infty$, $\forall n \geqq 0$. *Alors, si* $\limsup H_n(R) \leqq 1$, $(G_n)_{n\geqq 0}$ *est une base de* $\mathcal{H}_R$ *et, relativement à cette base, les coordonnées* b_n *de toute* $f \in \mathcal{H}_R$ *vérifient l'inégalité :* $\limsup |b_n|^{1/n} \leqq R^{-1}$.

Démonstration. — *a. Cas particulier :* Si $g_n(z) = z^n$, on retrouve une généralisation d'un théorème de Boas démontrée par une méthode élémentaire dans [3] avec l'hypothèse $H_n(R) \leqq 1$ à partir d'un certain rang. L'extension au cas où $\limsup H_n(R) \leqq 1$ se fait sans difficultés.

b. Cas général : Posons $\gamma_n(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k(n)\, z^{n+k}$; le cas particulier précédent prouve que $(\gamma_n)_{n\geqq 0}$ est une base de $\mathcal{H}_R$. Il suffit alors de remarquer que $G_n = \mathcal{L}(\gamma_n)$ et d'appliquer le lemme 2, 1° pour achever la démonstration.

3. APPLICATION AUX DIFFÉRENCES DIVISÉES $[f(\lambda_1), f(\lambda_2), \ldots, f(\lambda_n), f(z)]$, où $\lambda_n \to 0$.

1° LEMME. — *Posons :*

$$g_0(z) = 1, \qquad g_n(z) = \frac{z^n}{(1 - z\lambda_1)\ldots(1 - z\lambda_n)} \qquad \text{pour } n = 1, 2, \ldots,$$

où $|\lambda_n| < R^{-1}$, $\forall n \geqq 1$ *et où* $\lambda_n \to 0$.

Alors :

a. $(g_n)_{n\geqq 0}$ *est une base de* $\mathcal{H}_R$;

b. Les coordonnées a_n *de toute* $f \in \mathcal{H}_R$ *vérifient l'inégalité :*

$$\limsup |a_n|^{\frac{1}{n}} \leqq R^{-1}.$$

La démonstration utilise le développement de $(1 - vz)^{-1}$ selon la base : $\{1, v, v(v - \lambda_1), \ldots, v(v - \lambda_1)\ldots(v - \lambda_{n-1}), \ldots\}$ et la formule de Cauchy.

2° LEMME. — *Soit* $(\lambda_n)_{n\geqq 1}$ *et* $(z_n)_{n\geqq 0}$ *deux suites de points de* $\Omega(1)$ *telles que :* $\lim \lambda_n = 0$ *et* $\limsup |z_n| = r < a$, *où a désigne la racine positive de l'équation*

$$4x^4 - x^3 + x^2 + x - 1 = 0 \qquad (0{,}536 < a < 0{,}537).$$

Alors, il existe $R' < 1$ *tel que la suite*

$$G_n = \frac{g_n}{1 - v z_n} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

soit une base de $\mathcal{H}_R$, $\forall R \in]1, R'[$.

Démonstration. — Soit R tel que : $1 < R < \inf(\inf |z_n|^{-1}, \inf |\lambda_n|^{-1})$. Le lemme précédent entraîne dans $\mathcal{H}_R$ l'égalité

$$G_n = g_n + z_n g_{n+1} + \sum_{k=2}^{\infty} z_n (z_n - \lambda_{n+1})\ldots(z_n - \lambda_{n+k-1})\, g_{n+k} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Posons : $G_n^* = G_n - (z_n - \lambda_{n+1})G_{n+1}$. Il vient

$$G_n^* = g_n + \lambda_n g_{n+1} + \sum_{k=2}^{\infty} (z_n - \lambda_{n+1}) (A_k(z_n) - A_k(z_{n+1})) g_{n+k},$$

où $A_2(z) = z$ et $A_k(z) = z(z - \lambda_{n+2}) \ldots (z - \lambda_{n+k-1})$ pour $k \geqq 3$.

On vérifie que la suite $H_n(R)$ associée à (G_n^*) satisfait à l'inégalité

$$\limsup H_n(R) \leqq r \limsup \sum_{k=2}^{\infty} | z_n^{k-1} - z_{n+1}^{k-1} | R^k,$$

et l'on sait [*cf.* (3), p. 149] que cette dernière expression est $\leqq 1$ si $Rr \leqq a$.

Le théorème 2, 2° prouve alors que (G_n^*) est une base de $\mathcal{H}_R$ et l'on en déduit aisément qu'il en est de même pour (G_n).

3° THÉORÈME. — *Si (λ_n) et (z_n) satisfont aux mêmes hypothèses que dans le lemme précédent, alors $\forall f \in \mathcal{H}$, on a*

$$f(z) = f(z_0) + \sum_{n=1}^{\infty} [f(\lambda_1), \ldots, f(\lambda_n), f(z_n)] C_n(z), \quad \forall z \in \Omega(1),$$

où C_n est un polynome de degré n.

Ce développement en série se déduit de la formule de Cauchy et du développement de $(1 - vz)^{-1}$ selon la base (G_n).

COROLLAIRE. — *Si $f_{(n)}(z_n) = 0$, $\forall n \geqq 0$, alors $f(z)$ est $\equiv 0$.*

Remarque. — Soit $C_{(\lambda_n)}$ la borne supérieure de l'ensemble des nombres a' par lesquels on peut remplacer a dans le théorème précédent. On a donc :

$$0{,}536 < a \leqq C_{(\lambda_n)}.$$

Si $\lambda_n = 0$, $\forall_n \geqq 0$, on retrouve la constante $C = C_{(0)}$ relative aux restes successifs des séries entières et l'inégalité $C > 0{,}536$. Il est d'ailleurs possible que $C_{(\lambda_n)}$ soit indépendante de la suite (λ_n) et soit ainsi égale à la constante C pour laquelle on connaît de plus l'inégalité : $C < 0{,}5617$ [*cf.* (1)].

4. APPLICATION AUX DIFFÉRENCES DIVISÉES $[f(0), f(1), \ldots, f(n-1), f(z)]$. — Une méthode analogue utilisant cette fois la transformation de Laplace-Borel conduit au :

THÉORÈME. — *Soit f une fonction entière de type exponentiel dont l'indicatrice de croissance $h(\theta)$ vérifie l'inégalité :*

$$h(\theta) \leqq \cos\theta \operatorname{Log}(2\cos\theta) + \theta \sin\theta \qquad \textit{pour} \quad |\theta| < \frac{1}{2}.$$

Soit $(z_n)_{n \geqq 1}$ une suite de points telle que

$$\limsup \left| \frac{z_n - n}{n} \right| < \frac{1}{2}.$$

Alors

$$f(z) = f(0) + \sum_{n=1}^{\infty} [f(0), f(1), \ldots, f(n-1), f(z_n)]\, d_n(z), \quad \forall z,$$

où d_n est un polynome de degré n.

COROLLAIRE. — *Avec les hypothèses précédentes, il est impossible que* $[cf(0), f(1), \ldots, f(n-1), f(z_n)] = 0$, $\forall n \geq 0$, *sauf si* $f(z)$ *est* $\equiv 0$.

Cet énoncé généralise le résultat bien connu correspondant au cas où $z_n = n$, $\forall n \geq 1$ [*f.* (4), p. 171].

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) M. POMMIEZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1707.

(2) DUNFORD-SCHWARTZ, *Linear Operators* (part I), 1957.

(3) M. POMMIEZ, *Ann. Fac. Sciences de Toulouse*, 4e série, 24, 1960, p. 77-165.

(4) R. P. BOAS, *Entire functions*, Academic Press, 1954.

(*Faculté des Sciences de l'Université,*
Allées Jules-Guesde, Toulouse.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles parfaits et les séries trigonométriques.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Sur le calcul symbolique dans les algèbres A(E).

1. *Rappel de quelques résultats sur les produits tensoriels topologiques.* — Soient K_1, K_2 deux espaces compacts et soit $B = \mathbf{C}(K_1) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K_2)$ le complété de $\mathbf{C}(K_1) \otimes_\pi \mathbf{C}(K_2)$ [(1) exposé n° 2].

a. Tout $u \in B$, $\| u \|_B = \| u \|_{\otimes_\pi} < 1$ admet une décomposition de la forme [(1) exposé n° 6, cor. A, p. 4],

$$u = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j f_j \otimes g_j; \qquad f_j \in \mathbf{C}(K_1), \qquad g_j \in \mathbf{C}(K_2), \qquad \lambda_j \in \mathbf{C} \qquad (j \geq 1);$$

$$\| f_j \|_\infty \leq 1, \qquad \| g_j \|_\infty \leq 1 \quad (j \geq 1); \qquad \sum_{j=1}^{\infty} | \lambda_j | < 1.$$

b. L'application canonique :

$$i : \quad \mathbf{C}(K_1) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K_2) \to \mathbf{C}(K_1 \times K_2)$$

est bien biunivoque; elle est surjective si Card $K_1 < +\infty$, Card $K_2 < +\infty$ [(1) exposé n° 9; exposé n° 14, th. 3, p. 7; exposé n° 15, th. 2, p. 2].

c. Soient $X_n (n = 1, 2)$ deux espaces finis discrets et soient $p_n : K_n \to X_n$ $(n = 1, 2)$ deux surjections continues, alors les applications induites (canoniquement) :

$$\check{p}_n : \quad \mathbf{C}(X_n) \to \mathbf{C}(K_n) \quad (n = 1, 2); \qquad j = \check{p}_1 \otimes_\pi \check{p}_2 : \quad \mathbf{C}(X_1) \otimes_\pi \mathbf{C}(X_2) \to \mathbf{C}(K_1) \otimes_\pi \mathbf{C}(K_2)$$

sont des injections isométriques.

En effet, pour $n = 1, 2$ l'injection isométrique $\check{p}_n$ admet un inverse à droite

$$\tilde{p}_n : \quad \mathbf{C}(K_n) \to \mathbf{C}(X_n)$$

tel que $\| \tilde{p}_n \| \leq 1$ et $\tilde{p}_n \circ \check{p}_n = 1_{\mathbf{C}(X_n)}$ [il suffit de fixer d'une manière quelconque $\{ \mu_{x_n} \in M^+(p_n^{-1}(x_n)), \| \mu_{x_n} \| = 1 ; x_n \in X_n \}$ et de poser

$$[\tilde{p}_n(f)](x_n) = \langle \mu_{x_n}, f \rangle, \ \forall f \in \mathbf{C}(K_n), x_n \in X_n];$$

notre assertion résulte donc des faits

$$\| \tilde{p}_1 \otimes_\pi \tilde{p}_2 \| \leq 1 \qquad \text{et} \qquad (\tilde{p}_1 \otimes \tilde{p}_2) \circ j = 1_{\mathbf{C}(X_1) \otimes \mathbf{C}(X_2)}.$$

d. En combinant *a* et *b* nous voyons que B est munie d'une structure canonique d'algèbre de Banach involutive qui est semi-simple et symétrique, dont *i* est la représentation de Gelfand. Nous identifierons toujours les éléments de B avec leurs transformées de Gelfand.

2. *Le théorème principal.* — Introduisons quelques notations, pour $n \in \mathbf{Z}$, $n \geqq 1$, soient :

$$D_n = \prod_{j=1}^{n} \mathbf{Z}_j, \quad \mathbf{Z}_j \cong \mathbf{Z}(2) \quad (1 \leqq j \leqq n); \quad K_n = \hat{D}_n \cong \prod_{j=1}^{n} \mathbf{Z}_j \quad \text{(identification canonique)}$$

des groupes finis. Pour $j \leqq n$, soit $r_j \in K_n$ le caractère de D_n qui, pour notre identification canonique, s'exprime $(0, 0, \ldots, 0, 1, 0, \ldots)$ (le 1 à la $j^{\text{ième}}$ place). Soit encore

$$X = X_n \cong D_n; \quad Y = Y_n \cong D_n; \quad G = G_n = X_n \times Y_n; \quad B_n = \mathbf{C}(X_n) \otimes_\pi \mathbf{C}(Y_n).$$

Pour $\mathfrak{A} = \{\alpha_j \in \mathbf{R}\}_{j=1}^{n}$ posons

$$(2.1) \quad f = f_{\mathfrak{A}} = \exp\left[i \sum_{j=1}^{n} \alpha_j r_j(x)\, r_j(y)\right] = \prod_{j=1}^{n} [\cos\alpha_j + i \sin\alpha_j r_j(x)\, r_j(y)] \in B_n; \quad x \in X, \quad y \in Y.$$

Si nous développons le produit de (2.1) nous obtenons

$$(2.2) \qquad f = \sum_{\chi \in K_n} A_\chi \omega_\chi \chi(x)\, \chi(y); \qquad A_\chi \geqq 0, \qquad |\omega_\chi| = 1;$$

[ici et dans la suite nous identifions $\mathbf{C}(X_n) \cong \mathbf{C}(D_n) \cong \mathbf{C}(Y_n)$; $K_n \subseteq \mathbf{C}(D_n)$]. Nous avons alors

$$(2.3) \qquad \sum_{\in K_n} A_\chi = \prod_{j=1} (|\cos\alpha_j| + |\sin\alpha_j|) = T_n(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n) = T_{\mathfrak{A}}.$$

LEMME 2.1. — *Pour tout* $\mathfrak{A} = \{\alpha_j \in \mathbf{R}\}_{j=1}^{n}$ *nous avons* $\|f_{\mathfrak{A}}\|_{B_n} \geqq T_{\mathfrak{A}}$.

Preuve. — Il suffit de trouver un élément $\mu \in B'_n$ (dual de B_n) tel que

$$(\star) : \ \|\mu\|_{B'_n} \leqq 1; \qquad (\star\star) : \ \langle f, \mu \rangle = T_{\mathfrak{A}}.$$

Maintenant i (*cf.* b) étant surjective nous pouvons identifier (pas isométriquement) B'_n et $M(G_n)$; a entraîne alors que :

$$(2.4) \qquad \|\mu\|_{B'_n} = \sup_{\theta, \varphi} \{ |\langle \theta \otimes \varphi, \mu \rangle|;\ \theta, \varphi \in \mathbf{C}(D_n),\ \|\theta\|_\infty \leqq 1,\ \|\varphi\|_\infty \leqq 1 \}.$$

Nous allons montrer que $(\star)$ et $(\star\star)$ sont vérifiées pour

$$\mu = \left(\sum_{\chi \in K_n} \omega_\chi^{-1}\, \chi(x)\, \chi(y) \right) h_G,$$

h_G étant la mesure de Haar de G normalisée par $h_G(G) = 1$.

En effet, $(\star\star)$ est une conséquence immédiate de (2.2) et (2.3). D'ailleurs, (2.4) entraîne que

$$\|\mu\|_{B'_n} = \sup \left\{ \left| \sum_{\chi \in K_n} \omega_\chi^{-1}\, \hat{\theta}(\chi)\, \hat{\varphi}(\chi) \right|;\ \theta, \varphi \in \mathbf{C}(D_n),\ \|\theta\|_\infty \leqq 1,\ \|\varphi\|_\infty \leqq 1 \right\}$$

et (★) est une conséquence du théorème de Plancherel :

$$\left|\sum_{\chi\in K_n} \omega_{\chi-1}^{-1}\hat{\theta}(\chi)\,\hat{\varphi}(\chi)\right|^2 \leq \left(\sum_{\chi\in K_n} |\hat{\theta}(\chi)|^2\right)\left(\sum_{\chi\in K_n} |\hat{\varphi}(\chi)|^2\right) = \|\theta\|_2^2\,\|\varphi\|_2^2 \leq \|\theta\|_\infty^2\,\|\varphi\|_\infty^2,$$

$\| \quad \|_2$ est la norme de $L^2(D_n; h_{D_n})$ pour la mesure normalisée de Haar h_{D_n}.

THÉORÈME. — *Soient* H, K *des espaces compacts infinis, totalement discontinus et* $B = \mathbf{C}(H)\hat{\otimes}\mathbf{C}(K)$ *l'algèbre de Banach considérée en d, alors, pour tout* $R > 0$, *nous avons :*

$$\sup_{g=g^*\in B;\ \|g\|_B\leq R} \|e^{ig}\|_B = e^R.$$

Preuve. — Observons que pour tout $\beta\,(0 < \beta < 1)$ il existe $\alpha_0 = \alpha_0(\beta) > 0$ tel que :

$$(2.5)\qquad 0 \leq \alpha \leq \alpha_0 \Rightarrow |\cos\alpha| + |\sin\alpha| \geq e^{\beta\alpha}.$$

Soient alors $R > 0$ et $\beta\,(0 < \beta < 1)$ quelconques mais fixes et soit $N \in \mathbf{Z}$, $N \geq 1$, tel que $R/N \leq \alpha_0(\beta)$. Appliquons alors le lemme 2.1 avec $n = N$ et $\alpha_j = R/N\,(1 \leq j \leq N)$; nous en déduisons, en tenant compte de (2.1), (2.5) que

$$(2.6)\qquad \sup_{g=g^*\in B_N;\ \|g\|_{B_N}\leq R} \|e^{ig}\|_{B_N} \geq T_N\left(\frac{R}{N}, \frac{R}{N}, \ldots, \frac{R}{N}\right) \geq e^{\beta R}.$$

Maintenant H et K étant totalement discontinus et infinis, il existe deux surjections :

$$p_N : \ H \to X_N, \qquad q_N : \ K \to Y_N$$

qui induisent, comme en *c*, une injection isométrique $j_N : B_N \to B$. Il suffit de combiner (2.6) avec j_N et de faire $\beta \to 1$ pour obtenir le théorème.

3. *Application à l'analyse harmonique d'un groupe abélien compact* G. — Comme nous l'avons déjà remarqué ([2]), si $P \subseteq G$ est un sous-ensemble de Kronecker ou de type K_p qui est compact et totalement discontinu, et si $K_1, K_2 \subset P$ sont compacts et $K_1 \cap K_2 = \emptyset$ alors nous pouvons identifier les espaces $S = K_1 + K_2$ et $K_1 \times K_2$; et pour cette identification nous avons

$$(3.1)\qquad \varphi \in A(S) \subset \mathbf{C}(S) \Rightarrow \varphi \in \mathbf{C}(K_1)\hat{\otimes}\mathbf{C}(K_2) \subset \mathbf{C}(S).$$

LEMME 3.1.

$$\varphi \in \mathbf{C}(K_1)\hat{\otimes}\mathbf{C}(K_2) \subset \mathbf{C}(S) \Rightarrow \varphi \in A(S) \subset \mathbf{C}(S).$$

Preuve. — Il suffit de montrer que pour tout $\varphi \in \mathbf{C}(K_1)\hat{\otimes}\mathbf{C}(K_2)$ et $\varepsilon > 0$ il existe un $\psi \in A(S)$ tel que

$$\|\psi\|_A \leq 5\,\|\varphi\|_{\otimes\pi} \quad \text{et} \quad \|\psi - \varphi\|_{\otimes\pi} \leq \varepsilon.$$

En utilisant le développement *a* et le fait que K_1 et K_2 sont des ensembles de Helson avec $\|f\|_{A(K_n)} \leq 2\,\|f\|_\infty$, $\forall f \in \mathbf{C}(K_n)$ $(n = 1, 2)$ nous voyons que tout $\varphi \in \mathbf{C}(K_1)\hat{\otimes}\mathbf{C}(K_2)$ admet un développement

$$(3.2)\qquad \varphi = \sum_{\chi_1,\chi_2\in\hat{G}} \alpha_{\chi_1,\chi_2}\chi_1(k_1)\,\chi_2(k_2); \qquad \sum_{\chi_1,\chi_2\in\hat{G}} |\alpha_{\chi_1,\chi_2}| \leq 5\,\|\varphi\|_{\otimes\pi}.$$

Maintenant, pour tout $\chi_1, \chi_2 \in \hat{G}$ et $\delta > 0$, il existe $\theta = \theta(\chi_1, \chi_2; \delta) \in \hat{G}$ tel que

$$\chi_n(k_n) = \theta(k_n) + \varepsilon_n(k_n), \qquad |\varepsilon_n(k_n)| \leqq \delta, \ \forall k_n \in K_n \quad (n = 1, 2)$$

(P est un ensemble de Kronecker ou de type K_p); par conséquent,

$$(3.3) \qquad \| \chi_1|_{K_1} \otimes \chi_2|_{K_2} - \theta|_{K_1} \otimes \theta|_{K_2} \|_{\otimes_\pi} \leqq 2\delta + \delta^2.$$

Il suffit donc de combiner (3.2) et (3.3) et les remarques déjà faites en ([2]) pour obtenir le lemme.

Applications :

(i) $A(S) \cong C(K_1) \hat{\otimes} C(K_2)$; c'est une conséquence de (3.1) et du lemme 3.1.

(ii) S est un ensemble d'analyticité; c'est une conséquence de (i) de notre théorème et de ([3]).

(iii) Soient $P_1, P_2 \subset G$ deux sous-ensembles infinis compacts, alors $P_1 + P_2$ est un ensemble d'analyticité. Si P_1, P_2 sont parfaits, ceci est une conséquence immédiate de (ii). Pour obtenir le cas général il faut modifier un peu nos méthodes.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) L. Schwartz, Séminaire 1953-1954. *Produits tensoriels topologiques...* (Faculté des Sciences de Paris).

([2]) N. Th. Varopoulos, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4668.

([3]) J.-P. Kahane et Y. Katznelson, *Israel J. of Math.*, 1, n° 2, 1963, th. 8, p. 126.

(*Département des Mathématiques*
de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Familles algébriques de classes de diviseurs de type linéaire commutatif.* Note (*) de M. **Jean-Étienne Bertin**, présentée par M. René Garnier.

Généralisation des définitions et de quelques théorèmes concernant les familles algébriques de diviseurs et de classes de diviseurs [(2) ou (3)].

Les variétés considérées sont des variétés algébriques définies sur un corps algébriquement clos k.

1. Diviseurs de type G. — Soient X une variété et G un groupe algébrique; notons $\mathcal{F}_X^G$ ou simplement $\mathcal{F}$ le faisceau de groupes des germes d'applications rationnelles de X dans G, et $\mathcal{F}_X'^G$ ou $\mathcal{F}'$ celui des germes d'applications régulières de X dans G. Rappelons qu'on appelle *diviseur de type* G *sur* X (1) une section sur X du faisceau d'espaces homogènes $\mathcal{F}/\mathcal{F}'$ obtenu en faisant opérer à gauche $\mathcal{F}'$ sur $\mathcal{F}$. L'image de la section unité de $\mathcal{F}$ s'appelle *diviseur nul* et se note o. Les groupes G et $\Gamma(X, \mathcal{F})$ opèrent à droite sur l'ensemble, noté $\mathcal{D}(X, G)$ des diviseurs de type G sur X.

Deux diviseurs de type G sur X sont dits *équivalents* s'ils appartiennent à une même orbite du groupe $\Gamma(X, \mathcal{F})$ dans l'ensemble $\mathcal{D}(X, G)$. Un élément D de $\mathcal{D}(X, G)$ peut être défini (1) par la donnée d'un recouvrement ouvert $(U_i)_{i\in I}$ de X et d'une famille d'applications rationnelles $(f_i)_{i\in I}$ telle que, quels que soient $i, j\in I$, $f_i f_j^{-1}$ soit défini en tout point de $U_i \cap U_j$; alors f_i est appelée une *application de définition* de D dans l'ouvert U_i. Un élément D de $\mathcal{D}(X, G)$ définit de la manière habituelle (7) un fibré de groupe G sur X et les deux fibrés associés à deux éléments D et D′ de $\mathcal{D}(X, G)$ sont isomorphes si et seulement si D et D, sont équivalents.

Un élément D de $\mathcal{D}(X, G)$ est dit *principal* s'il existe une application de définition de D dans X. Soit f une application rationnelle de X dans G, elle définit un diviseur principal noté div$f$. Les éléments de $\mathcal{D}(X, G)$ qui sont principaux forment un sous-ensemble noté $\mathcal{T}(X, G)$ qui contient le diviseur neutre. L'ensemble des classes d'équivalence de diviseurs de type G sur X sera noté $\mathcal{C}(X, G)$. La classe du diviseur nul sera notée o.

Remarque. Lorsque le groupe G est commutatif, $\mathcal{D}(X, G)$ est muni naturellement d'une structure de groupe, $\mathcal{T}(X, G)$ en est un sous-groupe et $\mathcal{C}(X, G)$ est canoniquement isomorphe au quotient $\mathcal{D}(X, G)/\mathcal{T}(X, G)$.

2. Image réciproque. — Soit $D\in\mathcal{D}(X, G)$, on appelle *support* de D et l'on note suppD l'ensemble des $x\in X$ tels que $D(x)$ soit distinct de l'image dans $\mathcal{F}_x/\mathcal{F}'_x$ de l'élément neutre de $\mathcal{F}_x$. Soit φ un morphisme d'une variété Y dans X. *Supposons que* $\varphi(Y)\not\subset$ suppD. On définit alors comme dans (1) un diviseur de type G sur Y noté $\varphi^*(D)$ et appelé image réci-

proque de D par φ. Soit ψ un morphisme d'une variété Z dans Y; supposons que $(\varphi \circ \psi)(Z) \not\subset \operatorname{supp} D$ alors $\psi^*(\varphi^*(D))$ est défini et égal à $(\varphi \circ \psi)^*(D)$.

PROPOSITION 1. — *Soient* $\varphi : Y \to X$ *un morphisme de variétés,* G *un groupe algébrique,* $C \in \mathcal{C}(X, G)$; *il existe alors un diviseur* $D \in C$ *tel que* $\varphi^*(D)$ *soit défini. Soit* $\bar{C}$ *le fibré sur* X *de groupe* G *associé à* C; *alors son image réciproque* $\varphi^*(\bar{C})$ *est le fibré sur* Y *de groupe* G *associé à* $\varphi^*(D)$. *On notera* $\varphi^*(C)$ *la classe de* $\varphi^*(D)$, *qui est donc associée à* $\varphi^*(\bar{C})$.

3. FAMILLES ALGÉBRIQUES DE DIVISEURS. — Une application f d'une variété T dans $\mathcal{D}(X, G)$ notée aussi $(D_t)_{t\in T}$ est appelée *famille algébrique de diviseurs de type* G *sur* X *paramétrée par* T s'il existe un diviseur D de type G sur $X \times T$ tel que, quel que soit $t \in T$, D_t soit l'image réciproque de D par le morphisme $j_t : X \to X \times T$ défini par $x \leadsto (x, t)$. On dit alors que D est un *diviseur de définition* de la famille $(D_t)_{t\in T}$.

4. UNE PROPRIÉTÉ DES APPLICATIONS RATIONNELLES D'UN PRODUIT DE VARIÉTÉS DANS UN GROUPE ALGÉBRIQUE. — Rappelons qu'une variété X est dite *désingularisable* s'il existe une variété X′ sans points singuliers et un morphisme propre et surjectif $X' \to X$. Si le corps k est de caractéristique o, toute variété X est désingularisable ([4]).

PROPOSITION 2. — *Soient* X *et* T *deux variétés. Étant donné* $t \in T$, *notons* j_t *le morphisme* $X \to X \times T$ *défini par* $x \leadsto (x, t)$ *et* i_t *l'isomorphisme canonique* $X \times \{t\} \to X$. *Soit* F *un fermé de* $X \times T$ *et soit* f *une application rationnelle de* $X \times T$ *dans une variété* G. *On se place dans l'un des cas suivants :*

a. G *est une variété affine*

ou *b.* X *et* T *sont deux variétés désingularisables et* G *est un groupe algébrique.*

On suppose de plus que, quel que soit $t \in \{t \in T / X \times \{t\} \not\subset F\}$, $f \odot j_t$ *soit défini et qu'il existe une partie* A *de* T, *partout dense dans* T, *telle que, quel que soit* $t \in A$, $f \odot j_t$ *soit régulière sur* $X - i_t(F \cap X \times \{t\})$.

Alors f *est régulière sur* $X \times T - F$.

5. THÉORÈME DE CONTINUITÉ DES FAMILLES ALGÉBRIQUES DE DIVISEURS. — *Notations et hypothèses.* — Soient X et T deux variétés, G un groupe algébrique, $(D_t)_{t\in T}$ une famille algébrique de diviseurs de type G sur X paramétrée par T. On se place dans l'un des deux cas suivants :

a. G est un groupe linéaire

ou *b.* X et T sont désingularisables.

THÉORÈME 1. — *Sous les hypothèses ci-dessus, supposons qu'il existe une partie* A *de* T, *partout dense dans* T, *telle que pour tout* $t \in A$, *on ait* $D_t = o$. *Alors tout diviseur de définition de la famille est égal à* o.

COROLLAIRE 1. — *Le diviseur de définition de la famille* $(D_t)_{t\in T}$ *est unique.*

COROLLAIRE 2. — *L'ensemble des* $t \in T$ *tels que* $D_t = o$ *est fermé dans* T.

COROLLAIRE 3. — *La propriété pour une application* f *de* T *dans* $\mathcal{D}(X, G)$ *d'être une famille algébrique de diviseurs est de nature locale.*

6. DIVISEUR INFINITÉSIMAL ASSOCIÉ A UNE FAMILLE ALGÉBRIQUE DE DIVISEURS ET A UN VECTEUR TANGENT. — Soient X et T deux variétés, G un

groupe algébrique *commutatif*, $(\mathrm{D})_{t\in\mathrm{T}}$ une famille algébrique de diviseurs de type G sur X paramétrée par T de diviseur de définition D. Soit $t_0 \in \mathrm{T}$, notons $\mathbf{T}^{\mathrm{T}}$ l'espace fibré tangent à T, et $\mathbf{T}^{\mathrm{T}}_{t_0}$ sa fibre au point t_0. Soient $\mathrm{L}\in\mathbf{T}^{\mathrm{T}}_{t_0}$, $x_0 \in \mathrm{X}$ et u une application de définition de D dans un ouvert V contenant (x_0, t_0); soit $j_x : \mathrm{T} \to \mathrm{X}\times\mathrm{T}$ le morphisme défini par $t \rightsquigarrow (x, t)$. Soit H le groupe algébrique canonique isomorphe à $(\mathrm{G}_a)^n$ dont l'espace sous-jacent est $\mathbf{T}^{\mathrm{G}}_e$, où e est l'élément unité de G. Soit $\varphi(x_0)$ l'image dans $\mathcal{F}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{X},x_0}/\mathcal{F}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{X},x_0}$ de $x \rightsquigarrow u(x, t_0)^{-1}\, du(dj_x(\mathrm{L}))$. On définit ainsi un diviseur φ de type H sur X qu'on note $\langle \mathrm{D}, \mathrm{L}\rangle$ ou $\langle (\mathrm{D}_t)_{t\in\mathrm{T}}, \mathrm{L}\rangle$.

Théorème 2. — *Soient* $(\mathrm{D}_t)_{t\in\mathrm{T}}$ *et* $(\mathrm{E}_s)_{s\in\mathrm{S}}$ *deux familles algébriques de diviseurs de type* G, *où* G *est un groupe algébrique commutatif, sur* X *paramétrées respectivement par les variétés* S *et* T. *Supposons que :*

(i) *La projection sur* T *de l'ensemble* F *des* $(s, t)\in \mathrm{S}\times\mathrm{T}$ *tels que* $\mathrm{D}_t = \mathrm{E}_s$ *soit propre et bijective.*

(ii) *Quel que soit* $s\in\mathrm{S}$ *et quel que soit le vecteur tangent* L *non nul à* S *en* s, *le diviseur* $\langle (\mathrm{E}_s)_{s\in\mathrm{S}}, \mathrm{L}\rangle$ *soit distinct de* o.

Alors F *est irréductible et il existe un morphisme* $\lambda : \mathrm{T}\to\mathrm{F}$ *tel que pour tout* $t\in\mathrm{T}$, $\mathrm{D}_t = \mathrm{E}_{\lambda(t)}$.

7. Caractère fonctoriel de $\mathcal{D}(\mathrm{X}, \mathrm{G})$ en G. — Soit X une variété; on définit de façon naturelle trois foncteurs $\mathcal{D}(\mathrm{X}, .)$, $\mathfrak{L}(\mathrm{X}, .)$ et $\mathcal{C}(\mathrm{X}, .)$ covariants de la catégorie des groupes algébriques commutatifs dans celle des groupes abéliens.

Proposition 3. — *Soit* i *l'immersion fermée canonique d'un sous-groupe algébrique dans un groupe algébrique commutatif. Alors* $\mathcal{D}(\mathrm{X}, i)$ et $\mathfrak{L}(\mathrm{X}, i)$ *sont injectifs.*

Proposition 4. — *Soient* G *un groupe algébrique connexe commutatif,* G′ *un sous-groupe résoluble connexe de* G, i *et* p *les homomorphismes canoniques :* $\mathrm{G}' \xrightarrow{i} \mathrm{G} \xrightarrow{p} \mathrm{G}/\mathrm{G}'$. *Alors on a le diagramme commutatif de suites exactes horizontales et verticales :*

$$\begin{array}{ccccccc}
 & o & & o & & o & \\
 & \downarrow & & \swarrow\ \searrow & & \downarrow & \\
o \to & \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G}') & \xrightarrow{\mathfrak{L}(\mathrm{X}, i)} & \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G})\ \ \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G}) & \xrightarrow{\mathfrak{L}(\mathrm{X}, p)} & \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G}/\mathrm{G}') & \to o \\
 & \downarrow & & \searrow\ \swarrow & & & \\
o \to & \mathcal{D}(\mathrm{X}, \mathrm{G}') & \xrightarrow{\mathcal{D}(\mathrm{X}, i)} & \mathcal{D}(\mathrm{X}, \mathrm{G}) & \xrightarrow{\mathcal{D}(\mathrm{X}, p)} & \mathcal{D}(\mathrm{X}, \mathrm{G}/\mathrm{G}') & \\
 & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \\
 & \mathcal{C}(\mathrm{X}, \mathrm{G}') & \xrightarrow{\mathcal{C}(\mathrm{X}, i)} & \mathcal{C}(\mathrm{X}, \mathrm{G}) & \xrightarrow{\mathcal{C}(\mathrm{X}, p)} & \mathcal{C}(\mathrm{X}, \mathrm{G}/\mathrm{G}') & \\
 & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \\
 & o & & o & & o &
\end{array}$$

Remarque. — En général la suite

$$o \to \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G}') \xrightarrow{\mathfrak{L}(\mathrm{X}, i)} \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G}) \xrightarrow{\mathfrak{L}(\mathrm{X}, p)} \mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G}/\mathrm{G}') \to o$$

n'est pas exacte en $\mathfrak{L}(\mathrm{X}, \mathrm{G})$. Soit G la jacobienne généralisée d'une courbe elliptique à point de rebroussement ordinaire; alors G est commutatif, contient un sous-groupe algébrique G′ isomorphe à G_a et G/G′ est la jacobienne de la courbe. Alors le morphisme canonique $\mathrm{G}\to\mathrm{G}/\mathrm{G}'$ admet une

section rationnelle s [6] mais pas de section régulière [5]. Prenons $X = G/G'$; alors $\mathfrak{T}(X, p)(\operatorname{div} s) = 0$ mais $\operatorname{div} s$ ne provient pas d'un diviseur principal de type G′ sur X. On en déduit aussi qu'en général $\mathcal{C}(X, i)$ n'est pas injectif.

Proposition 5. — *Soit* G *un groupe algébrique commutatif et soit* G_0 *sa composante connexe. Alors on peut identifier canoniquement* $\mathcal{D}(X, G)$ *à* $\mathcal{D}(X, G_0)$, $\mathfrak{T}(X, G)$ *à* $\mathfrak{T}(X, G_0)$ *et* $\mathcal{C}(X, G)$ *à* $\mathcal{C}(X, G_0)$.

8. Famille algébrique de classes de diviseurs. — Étant données deux variétés X et T et un groupe algébrique G, on appelle *famille algébrique de classes de diviseurs de type* G *sur* X *paramétrée par* T une application h de T dans $\mathcal{C}(X, G)$, notée aussi $(f_t)_{t\in T}$, telle qu'il existe une classe de diviseurs f de type G sur $X\times T$ ayant la propriété suivante : pour tout $t \in T$, on a $f_t = j_t^*(f)$ où $j_t : X \to X\times T$ est le morphisme $x \dashrightarrow (x, t)$. On dit alors que f est une *classe de définition* de la famille $(f_t)_{t\in T}$.

Rappelons qu'une variété X est dite *semi-complète* si pour tout faisceau A d'idéaux fractionnaires de $\mathcal{O}_X$, $H^0(X, A)$ est un espace vectoriel de dimension finie sur k.

Notations et hypothèses. — Dorénavant, X désignera une variété *semi-complète*, T une variété quelconque et G un groupe algébrique *linéaire commutatif*.

Théorème 3. — *Sous les hypothèses ci-dessus, soit* $(D_t)_{t\in T}$ *une famille algébrique de diviseurs de type* G *sur* X *paramétrée par* T *et de diviseur de définition* D. *Supposons qu'il existe une partie* A *de* T, *partout dense dans* T, *telle que pour tout* $t\in A$, D_t *soit principal. Alors quel que soit* $t_0 \in T$, *il existe un ouvert* T′ *de* T *contenant* t_0 *tel que la restriction de* D *à* $X\times T'$ *soit un diviseur principal.*

Corollaire 1. — *Soit* $(f_t)_{t\in T}$ *une famille algébrique de classes de diviseurs de type* G *sur* X *paramétrée par* T. *Alors l'ensemble des* $t\in T$ *tels que* $f_t = 0$ *est fermé dans* T.

Corollaire 2. — *Soit* f *une classe de définition d'une famille algébrique* $(f_t)_{t\in T}$ *de classes de diviseurs de type* G *sur* X *paramétrée par* T. *Pour qu'on ait* $f_t = 0$ *quel que soit* $t\in T$, *il faut et il suffit qu'il existe une classe* g *de diviseurs de type* G *sur* T *telle que* $f = p^*(g)$, *où* $p : X\times T \to T$ *désigne la projection canonique.*

Corollaire 3. — *La propriété pour une application* h *de* T *dans* $\mathcal{C}(X, G)$ *d'être une famille algébrique de classes de diviseurs de type* G *sur* X *est de nature locale.*

(*) Séance du 10 mai 1965.

[1] P. Cartier, *Thèse* (*Bull. Soc. math. Fr.*, 86, 1958).
[2] C. Chevalley, *Séminaire à l'E. N. S.*, 3e année, 1958-1959.
[3] C. Chevalley, *Amer. J. Math.*, 82, 1960.
[4] H. Hironaka, *Ann. Math.*, 79, 1964.
[5] M. Rosenlicht, *Ann. Math.*, 59, 1954, théorème 13.
[6] M. Rosenlicht, *Amer. J. Math.*, 78, 1956, théorème 10.
[7] A. Weil, *Fibre spaces in algebraic geometry*, University of Chicago, 1955.

(3, *rue des Pyrénées, Paris,* 20e.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur les normes vectorielles régulières sur un espace vectoriel de dimension finie.* Note (*) de M. **François Robert**, présentée par M. Jean Leray.

L'étude des normes vectorielles sur $\mathbf{C}^n$ permet de caractériser une classe de celles-ci : les normes vectorielles *régulières* pour lesquelles les notions de
1° norme vectorielle d'opérateur linéaire de $\mathbf{C}^n$ dans $\mathbf{C}^m$;
2° norme vectorielle duale d'une norme vectorielle donnée,
peuvent être définies par extension des résultats bien connus sur les normes habituelles.

Remarque liminaire. — Entre matrices de même type à éléments réels, la relation d'ordre partiel : $M \leqq N$ signifie que tout élément de M est inférieur ou égal à l'élément correspondant de N.

1. Normes vectorielles : définition et caractérisation [Rappels; *cf.* ([1]), ([3])]. — On appelle norme vectorielle d'ordre k sur $\mathbf{C}^n$ une application p de $\mathbf{C}^n$ dans $\mathbf{R}_+^k$ satisfaisant les axiomes suivants :

(A) $$p(x) = 0 \Rightarrow x = 0;$$

(B) $$\forall \lambda \in \mathbf{C},\ \forall x \in \mathbf{C}^n,\quad p(\lambda x) = |\lambda| p(x);$$

(C) $$\forall x, y \in \mathbf{C}^n,\quad p(x+y) \leqq p(x) + p(y).$$

La relation d'ordre (partiel), notée également $\leqq$, entre vecteurs de $\mathbf{R}_+^k$, est celle de leurs composantes dans la base fondamentale de $\mathbf{R}^k$. Soient $p_1(x), p_2(x), \ldots, p_k(x)$ les composantes de $p(x)$ dans cette base. Les k applications

$$x \in \mathbf{C}^n \to p_i(x)$$

sont des semi-normes sur $\mathbf{C}^n$; si V_i désigne le noyau de p_i (V_i est un sous-espace vectoriel de $\mathbf{C}^n$), l'axiome (A) est équivalent à

(D) $$\bigcap_{i=1}^{k} V_i = \{0\}.$$

Une norme vectorielle d'ordre k est alors la donnée de k semi-normes dont les noyaux satisfont (D)

2. Position du problème. — Il est bien connu que l'application

$$T \in \mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m) \to \sup_{\substack{x \in \mathbf{C}^n \\ x \neq 0}} \left\{ \frac{q(Tx)}{p(x)} \right\},$$

(ou p est une norme sur $\mathbf{C}^n$, q une norme sur $\mathbf{C}^m$) est une norme sur l'espace vectoriel $\mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m)$ des applications linéaires de $\mathbf{C}^n$ dans $\mathbf{C}^m$. L'extension de cette notion au cas des normes vectorielles peut se formuler ainsi :

Soit p une norme vectorielle d'ordre k sur $\mathbf{C}^n$, q une norme vectorielle d'ordre l sur $\mathbf{C}^m$ et $T \in \mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m)$. L'ensemble des matrices M de type (l, k), à éléments $\geqq 0$, qui satisfont la relation :

$$\forall x \in \mathbf{C}^n,\quad q(Tx) \leqq M p(x)$$

est partiellement ordonné. S'il existe, notons par M(T) son plus petit élément. Nous pouvons alors énoncer la :

PROPOSITION 1. — *Si* M(T) *existe pour tout* $T \in \mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m)$, *l'application*

$$T \to M(T)$$

est une norme vectorielle d'ordre $l.k$ *sur* $\mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m)$ (*isomorphe à* $\mathbf{C}^{n.m}$).

Définition. — La norme vectorielle p est dite *régulière* si M(T) existe quels que soient m, l, q et T ci-dessus définis.

PROPOSITION 2. — *Dire que la norme vectorielle* p *d'ordre* k *sur* $\mathbf{C}^n$ *est régulière, c'est dire que, pour toute semi-norme* ψ *sur* $\mathbf{C}^n$, *il existe un plus petit élément* v_ψ *dans l'ensemble des vecteurs* v *de* $\mathbf{R}_+^k$ *qui satisfont la relation*

$$\forall x \in \mathbf{C}^n, \quad \psi(x) \leq v^t p(x).$$

Cette proposition nous permet de caractériser algébriquement dans ce qui suit les normes vectorielles régulières et de construire la matrice M(T).

3. ESPACES V_i^p ET W_i^p. — A la norme vectorielle p définie en 1, nous attachons les parties suivantes de $\mathbf{C}^n$:

$$\text{Pour } i = 1, 2, \ldots, k \begin{cases} V_i^p = \{ x \in \mathbf{C}^n / p_i(x) = 0 \} & \text{(noyau de la semi-norme } p_i) \\ W_i^p = \bigcap_{j \neq i} V_j^p. \end{cases}$$

— V_i^p et W_i^p sont des sous-espaces vectoriels de $\mathbf{C}^n$ et l'on a :

— pour $i = 1, 2, \ldots, k$: $V_i^p \cap W_i^p = \{ 0 \}$,
pour $i \neq j$: $W_i^p \cap W_j^p = \{ 0 \}$;

— p_i est une *norme* sur W_i^p;

— aucun élément ($\neq 0$) de W_i^p n'est combinaison linéaire d'éléments appartenant, pour $j \neq i$, aux W_j^p. On peut alors définir la somme directe :

$$W^p = W_1^p \oplus \ldots \oplus W_k^p;$$

— alors tout $x \in W^p$, décomposé, de façon unique, en $x = \sum_{i=1}^{k} x_i$, (où $x_i \in W_i^p$), satisfait :

$$p_i(x) = p_i(x_i) \qquad (i = 1, 2, \ldots, k).$$

4. K DÉSIGNE L'ENSEMBLE DES NORMES VECTORIELLES D'ORDRE k SUR $\mathbf{C}^n$. — Soient alors les parties suivantes de K :

$$\mathcal{R}_k = \{ p \in K / W^p = \mathbf{C}^n \},$$
$$S_k = \{ p \in K / \forall\, i \text{ (de 1 à } k) \ W_i^p \neq \{ 0 \} \}.$$

On a prouvé les résultats suivants :

1° S_k est l'ensemble des normes vectorielles d'ordre k *surjectives* et l'on a

$$\mathcal{R}_k \subset S_k.$$

2° Les quatre propositions suivantes sont *équivalentes* entre elles :

a. $W^p = \mathbf{C}^n$;

b. pour $i = 1, 2, \ldots, k$, $W_i^p \oplus V_i^p = \mathbf{C}^n$;

c. pour tout $y \in \mathbf{C}^n$, il existe un plus petit élément dans l'ensemble des vecteurs v de $\mathbf{R}^k_+$ qui satisfont l'inégalité :

$$\forall x \in \mathbf{C}^n, \quad |y^{\mathrm{H}} x| \leq v^t p(x);$$

d. p est régulière. D'où le

Théorème. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que la norme vectorielle p, d'ordre k, sur $\mathbf{C}^n$ soit* régulière *est que :*

$$\mathrm{W}^p = \mathbf{C}^n.$$

Avec les notations du paragraphe 2, v_ψ est ainsi construit : sur W^p_j, p_j est une norme. Nous pouvons donc définir :

$$\alpha_j = \operatorname*{Sup}_{\substack{x \in \mathrm{W}^p_j \\ x \neq 0}} \left\{ \frac{\psi(x)}{p_j(x)} \right\},$$

α_j est alors la $j^{\text{ième}}$ composante de v_ψ ($j = 1, 2, \ldots, k$). $\mathrm{M}(\mathrm{T})$ est ainsi construite : sa $i^{\text{ième}}$ ligne est le plus petit des vecteurs v de $\mathbf{R}^k_+$ qui satisfont

$$\forall x \in \mathbf{C}^n, \quad q_i(\mathrm{T}x) \leq v^t p(x) \qquad (i = 1, 2, \ldots, l).$$

Par conséquent, on a, si $m_{ij}(\mathrm{T})$ désigne l'élément en position (i, j) de $\mathrm{M}(\mathrm{T})$:

$$m_{ij}(\mathrm{T}) = \operatorname*{Sup}_{\substack{x \in \mathrm{W}^p_j \\ x \neq 0}} \left\{ \frac{q_i(\mathrm{T}x)}{p_j(x)} \right\}.$$

5. Corollaire 1. — *Si p et q sont régulières l'application* $\mathrm{T} \to \mathrm{M}(\mathrm{T})$ *est une norme vectorielle* (*proposition* 1) *elle-même* régulière. *En effet,*

$\mathbf{C}^n$ *se décompose en la somme directe* $\mathrm{W}^p_1 \oplus \ldots \oplus \mathrm{W}^p_k$,

$\mathbf{C}^m$ *se décompose en la somme directe* $\mathrm{W}^q_1 \oplus \ldots \oplus \mathrm{W}^q_l$

avec :

q_i : *norme sur* W^q_i $(i = 1, 2, \ldots, l)$,

p_j : *norme sur* W^p_j $(j = 1, 2, \ldots, k)$.

$\mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m)$ est alors décomposé en la « somme directe » des $\mathcal{L}(\mathrm{W}^p_j, \mathrm{W}^q_i)$ et la relation

$$y = \mathrm{T}x$$

s'écrit :

$$y_i = \sum_{j=1}^{k} \mathrm{T}_{ij} x_j \qquad (i = 1, 2, \ldots, l),$$

avec

x_j : composante de x sur W^p_j,

y_i : composante de y sur W^q_i,

T_{ij} : composante de T sur $\mathcal{L}(\mathrm{W}^p_j, \mathrm{W}^q_i)$.

Alors, d'après ce qui précède :

$$m_{ij}(\mathrm{T}) = \operatorname*{Sup}_{\substack{x_j \in \mathrm{W}^p \\ x_j \neq 0}} \left\{ \frac{q_i(\mathrm{T}_{ij} x_j)}{p_j(x_j)} \right\}.$$

Par conséquent, si l'on pose

$$\mathrm{W}^{\mathrm{M}}_{i,j} = \{ \mathrm{T} \in \mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^m) / m_{rs}(\mathrm{T}) = 0 \text{ pour } (r, s) \neq (i, j) \},$$

on a

$$W^{M}_{i,j} = \mathcal{L}(W^p_j, W^q_i);$$

d'où le résultat.

6. Corollaire 2. — *p, norme vectorielle régulière d'ordre k sur $\mathbf{C}^n$ induit sur $\mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^n)$ une norme vectorielle* M *d'ordre k^2*, régulière, sous-multiplicative :

$$\forall\, T_1, T_2 \in \mathcal{L}(\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^n) \quad M(T_1 T_2) \leqq M(T_1)\, M(T_2)$$

et satisfaisant la relation

$$M(I) = I_k,$$

si I *désigne la transformation identique dans $\mathbf{C}^n$ et I_k la matrice unité de type (k, k).*

7. Norme vectorielle duale d'une norme vectorielle donnée. — Si φ est une norme sur $\mathbf{C}^n$, on sait qu'on peut construire φ^*, duale de φ, définie sur le dual de $\mathbf{C}^n$, identifié à $\mathbf{C}^n$, de la façon suivante :

$$p \in \mathbf{C}^n \to \varphi^*(y) = \operatorname*{Sup}_{\substack{x \in \mathbf{C}^n \\ x \neq 0}} \left\{ \frac{|y^H x|}{\varphi(x)} \right\}.$$

Soit alors p une norme vectorielle d'ordre k sur $\mathbf{C}^n$. D'après 4.2 la régularité de p est une condition nécessaire et suffisante d'existence, pour tout $y \in \mathbf{C}^n$, d'un plus petit élément v_y dans l'ensemble des vecteurs v de $\mathbf{R}^k_+$ qui satisfont la relation

$$\forall\, x \in \mathbf{C}^n, \quad |y^H x| \leqq v^t p(x).$$

Alors l'application :

$$y \in \mathbf{C}^n \to p^*(y) = v_y$$

est une *norme vectorielle d'ordre k* sur $\mathbf{C}^n$ (proposition 1) que nous nommons *duale* de p ; elle est *régulière* (corollaire 1) et admet donc elle-même une duale p^{**}.

Construction de p^*. — La $i^{\text{ième}}$ semi-norme p^*_i de p^* est ainsi construite :

$$y \in \mathbf{C}^n \to p^*_i(y) = \operatorname*{Sup}_{\substack{x \in W^p_i \\ x \neq 0}} \left\{ \frac{|y^H x|}{p_i(x)} \right\}.$$

Remarque. — La restriction de p^*_i à W^p_i est la duale de la *norme* p_i sur W^p_i.

On a prouvé les résultats suivants :

1° $W^{p^*}_i$ est le complémentaire orthogonal de V^p_i ; de même :

2° W^p_i est le complémentaire orthogonal de $V^{p^*}_i$; enfin :

3° p^{**} coïncide avec p.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) M. Fiedler et V. Ptak, *Generalized norms of matrices and the location of the spectrum* (*Czecoslovak Math. J.*, 12, 1962, p. 558-570).

(2) N. Gastinel, *Matrices du second degré et normes générales en analyse numérique linéaire* (*Thèse, S. D. I. T.*, 1962).

(3) F. Robert, *Normes vectorielles de vecteurs et de matrices* (*Revue de l'A.F.I.R.O.*, « *Chiffres* », n° 4, 1964).

(*Service Mathématiques appliquées,*
B. P. 7, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Méthode d'approximation discrète à pas liés généralisés.* Note (*) de M. **Jacques Reverdy**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude d'une méthode d'approximation discrète, de la solution d'un problème différentiel de condition initiale. La méthode proposée est du type mixte Adams, Runge et Kutta.

Soit l'intervalle fermé borné $I = [a, b]$ $(a < b)$ et R^N l'espace euclidien réel de dimension N. Notons $\xi^1, \xi^2, \ldots, \xi^N$ les coordonnées d'un point $x \in R^N$ et définissons la norme : $\|x\| = |\xi^1| + \ldots + |\xi^N|$.

Nous désignerons par E_f l'ensemble des applications continues f de $I \times R^N$ dans R^N telles que (L = Cte)

$$(1) \qquad \|f(t, x) - f(t, w)\| \leqq L\|x - w\|, \quad \forall t \in I, \quad x \in R^N, \quad w \in R^N.$$

Si $f \in E_f$, le problème différentiel de condition initiale

$$(2) \qquad x' = f(t, x), \qquad x(a) = s$$

a une solution unique x sur l'intervalle I pour tout $s \in R^N$. Nous noterons $x(t)$ la valeur de x au point t pour une valeur initiale s donnée.

Nous allons chercher une approximation de cette solution par une méthode mixte de type Adams, Runge et Kutta.

Soit h (paramètre réel > o) le pas de la méthode et θ_i un paramètre rationnel tel que $0 < \theta_1 \leqq \theta_2 \leqq \ldots \leqq \theta_{q-1} \leqq \theta_q = 1$ (q entier > o).

Pour $n = 0, 1, 2, \ldots$; $0 \leqq j \leqq k - 1$, $1 \leqq i \leqq q$, considérons les points $t_{n+j,i} = a + (n + j + \theta_i) h$ appartenant à I, et notons $X_{n+j,i}$ l'approximation de $x(t)$ au point $t = t_{n+j,i}$ donnée par les équations aux différences suivantes :

$$(3) \quad \left\{ \alpha^m_{0,0} X_n + \sum_{j=0}^{k-1} \sum_{i=1}^{q} \alpha^m_{j,i} X_{n+j,i} - h \left[\beta^m_{0,0} f(t_n, X_n) + \sum_{j=0}^{k-1} \sum_{i=1}^{q} \beta^m_{j,i} f(t_{n+j,i}, X_{n+j,i}) \right] = 0 \right. \quad (m = 1, 2, \ldots, q),$$

$\alpha^m_{j,i}$ et $\beta^m_{j,i}$ sont des paramètres réels tels que :

pour $m < q$: $\alpha^m_{0,0} = \alpha^m_{j,i} = 0$, sauf $\alpha^m_{k-2,q}$ et $\alpha^m_{k-1,m}$; $\beta^m_{k-1,i} = 0$ pour $i \geqq m$;

pour $m = q$: $\alpha^q_{j,i} = 0$ pour $i \neq q$.

Notations : $X_{n+j,i} \equiv X_{n+j+\theta_i}$, d'où en particulier $X_{n+j,q} \equiv X_{n+j+1}$.

Remarque. — Pour $q = 1$, nous retrouvons les formules des méthodes à pas liés.

Supposons les fonctions f suffisamment continûment différentiables et remplaçons dans les équations (3) les valeurs approchées $X_{n+j,i}$ de x par les valeurs exactes; nous obtenons pour $m = 1, 2, \ldots, q$ les expressions

$$\alpha^m_{0,0}\, x(t_n) + \sum_{j=0}^{k-1} \sum_{i=1}^{q} \alpha^m_{j,i}\, x(t_n + (\theta_i + j)h) - h\left[\beta^m_{0,0}\, x'(t_n) + \sum_{j=0}^{k-1} \sum_{i=1}^{q} \beta^m_{j,i}\, x'(t_n + (\theta_i + j)h)\right] \tag{4}$$

pour un m fixé, développons dans l'expression (4) les termes $x(t_n + (\theta_i + j)h$, $x'(t_n + (\theta_i + j)h)$ en série de Taylor au point t_{n+k-1} et ordonnons suivant les puissances croissantes de h. Nous obtenons en annulant les coefficients des termes en h jusqu'au terme en h^p les équations suivantes :

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned}
&\alpha^m_{0,0} + \sum_{j=0}^{k-1}\sum_{i=1}^{q} \alpha^m_{j,i} = 0,\\
&(1-k)\,\alpha^m_{0,0} + \sum_{j=0}^{k-1}\sum_{i=1}^{q} (\theta_i + j - k + 1)\,\alpha^m_{j,i} - \beta^m_{0,0} - \sum_{j=0}^{k-1}\sum_{i=1}^{q} \beta^m_{j,i} = 0,\\
&(1-k)^r\,\alpha^m_{0,0} + \sum_{j=0}^{k-1}\sum_{i=1}^{q} (\theta_i + j - k + 1)^r\,\alpha^m_{j,i}\\
&\qquad - r\left[(1-k)^{r-1}\beta^m_{0,0} + \sum_{j=0}^{k-1}\sum_{i=1}^{q} (\theta_i + j - k + 1)^{r-1}\beta^m_{j,i}\right] = 0
\end{aligned}\right.$$

pour $r = 2, 3, \ldots, p$.

Pour un m donné, nous appellerons ordre p de l'équation aux différences (3) la plus grande valeur p de r. Si (5) est vérifié, il existe alors un scalaire C_{p+1} non nul indépendant de $x(t)$ tel que (4) soit égal à

$$C_{p+1}\, h^{(p+1)} x^{(p+1)}(t_{n+k-1}) + o(h^{p+2}) \qquad \text{quand} \quad h \to 0,$$

Nous allons définir grâce aux équations aux différences (3) une méthode à pas liés généralisés dans laquelle nous déterminerons les coefficients $\alpha^m_{j,i}$ et $\beta^m_{j,i}$ (qui n'ont pas été déjà précisés) de façon à avoir pour les $(q-1)$ premières équations (3) un ordre $(p-1)$ au moins, et pour la $q^{\text{ième}}$ équation (3) un ordre p de telle sorte que si l'on part du pas $n-1$, l'erreur de troncature sur X_n soit en $o(h^{p+1})$.

Nous obtenons par exemple pour $q = 2$, $k = 2$ et $p = 4$, en choisissant $\alpha^1_{0,2} = -1$, $\alpha^1_{1,1} = 1$, $\alpha^2_{0,0} = 0$, $\alpha^2_{0,2} = -1$, $\alpha^2_{1,2} = 1$ et $\beta^2_{1,2} = 0$:

$$\beta^1_{0,0} = \frac{\theta_1(3-\theta_1)}{6}; \qquad \beta^1_{0,1} = \frac{\theta_1(3+2\theta_1)}{6(\theta_1-1)}; \qquad \beta^1_{0,2} = \frac{\theta_1(\theta_1^2-6)}{6(\theta_1-1)};$$

$$\beta^2_{0,0} = \frac{-6\theta_1^2 + 14\theta_1 - 7}{12\theta_1(1+\theta_1)}; \qquad \beta^2_{0,1} = \frac{10\theta_1 - 7}{12\theta_1(\theta_1-1)};$$

$$\beta^2_{0,2} = \frac{18\theta_1^2 - 38\theta_1 + 17}{12\theta_1(\theta_1-1)}; \qquad \beta^2_{1,1} = \frac{17 - 10\theta_1}{12\theta_1(1+\theta_1)}.$$

Nous appellerons cette méthode (I); et nous la comparerons avec une méthode à pas liés ($q = 1$) ayant le même k. Nous prendrons la formule d'Adams implicite avec $k = 2$ associée à un prédicteur explicite, ce qui nous donnera la méthode (II) ([1]). On obtient dans le cas particulier où x a deux composantes qu'on notera u et v, les résultats suivants :

Intégration sur I, $a = 0$, $b = 1$ *de* $\begin{cases} u' = v, & u(0) = 2; \\ v' = u, & v(0) = 0, \; h = \dfrac{1}{10}. \end{cases}$

t.	Valeurs exactes $u(t)$, $v(t)$.	Valeurs approchées données par Méthode (I), $\theta_1 = \frac{7}{10}$.	Méthode (II).
0	2	2	2
	0	0	0
0,2	2,04 013 35	2,04 013 34	2,04 014
	0,40 267 20	0,40 267 1	0,40 267 0
0,4	2,16 214 47	2,16 214 44	2,16 217
	0,82 150 47	0,82 150 2	0,82 150 3
0,6	2,37 093 04	2,37 093 0	2,37 097
	1,27 330 72	1,27 330 3	1,27 331
0,8	2,67 486 99	2,67 486 7	2,67 49
	1,77 621 20	1,77 621 0	1,77 623
1	3,08 616 13	3,08 616 0	3,08 62
	2,35 040 20	2,35 040 0	2,35 044

(*) Séance du 12 avril 1965.

([1]) P. HENRICI, *Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations*, John Wiley and Sons, New York, 1962.

(4, *boulevard des Minimes, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur un système de Van Der Pol en régime forcé : influence d'un amortissement fort.* Note (*) de MM. **Georges Chappaz** et **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

En présence d'un système de Van Der Pol présentant un fort coefficient d'amortissement, on montre à l'aide de la méthode du premier harmonique, que le système dynamique régissant les oscillations forcées résulte du système classique faiblement amorti par une double transformation : une transformation orthogonale et une transformation essentiellement non linéaire donnant aux oscillations forcées un caractère déferlant au sens de T. Vogel.

A partir d'un système de Van Der Pol défini en régime forcé par l'équation différentielle

$$\ddot{u} + 2\beta(1 - \lambda u^2)\dot{u} + \omega_0^2 u = \omega_0^2 X \cos\omega t \qquad (\beta < 0),$$

on détermine une solution forcée de la forme

$$u = x(t)\cos\omega t + y(t)\sin\omega t$$

à l'aide de la méthode du premier harmonique, dans la seule hypothèse où $\ddot{x}$ et $\ddot{y}$ sont négligeables du fait de la présence d'un fort amortissement. Tous calculs faits, on aboutit au système dynamique suivant qu'on désignera par (Σ)

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dt}{T}$$

où

$$|U| = \begin{vmatrix} X \\ Y \end{vmatrix} \quad \text{sous forme matricielle.}$$

Si l'on désigne par (Σ^*) le même système dynamique correspondant aux hypothèses classiques d'un amortissement faible, soit

$$\frac{dx}{X^*} = \frac{dy}{Y^*} = \beta\,dt \qquad \text{où} \qquad |U^*| = \begin{vmatrix} X^* \\ X^* \end{vmatrix}$$

on montre que le passage de (Σ^*) à (Σ) s'effectue par une double transformation :

— une transformation orthogonale définie par

$$U_t^* = \begin{vmatrix} -Y^* \\ X^* \end{vmatrix};$$

— une transformation non linéaire définie par

$$|U| = |T|.|U_t^*|, \qquad \text{où} \qquad T = \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix},$$

avec

$$X^* = -(x + 2 Q_0 \Delta y) + \frac{\lambda}{4} x (x^2 + y^2),$$

$$Y^* = 2 Q_0 \Delta x - y + \frac{\lambda}{4} y (x^2 + y^2) + I_0;$$

$$2 Q_0 \Delta = \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{2 \beta \omega} \quad \text{et} \quad I_0 = \frac{\omega_0^2 X}{2 \beta \omega};$$

$$A = -\frac{1}{\omega}\left[1 - \frac{\lambda}{4}(x^2 + 3y^2)\right], \qquad B = \frac{1}{\beta} - \frac{\lambda x y}{2\omega},$$

$$C = -\left(\frac{1}{\beta} + \frac{\lambda x y}{2\omega}\right), \qquad D = -\frac{1}{\omega}\left[1 - \frac{\lambda}{4}(3x^2 + y^2)\right].$$

On se trouve donc en présence d'un système fortement non linéaire, et les solutions peuvent présenter un caractère déferlant au sens de T. Vogel [1]. La courbe frontière a, en effet, pour équation

$$\frac{3}{16} \lambda^2 r^2 - \lambda r + 4 Q_0^2 + 1 = 0, \quad \text{avec} \quad r = x^2 + y^2 \quad \text{et} \quad Q_0 = \frac{\omega}{2\beta}.$$

Il intervient par conséquent un nouveau paramètre, par rapport au cas des oscillations forcées classiques, pour discuter le comportement de la solution : le coefficient de qualité Q_0.

Si le coefficient Q_0 est supérieur à une valeur critique

$$Q_c = \frac{1}{2\sqrt{3}},$$

il n'existe pas de courbe frontière réelle et les différentes solutions du système satisfont aux résultats de L. Sideriadès [2] concernant les transformations précédentes. On peut énoncer que le passage de (Σ^*) à (Σ) :

— conserve le nombre des points singuliers, et la nature des cols,

— peut altérer la nature des nœuds et des foyers; et par suite la disposition des cycles limites s'ils existent.

On remarque que la plupart des circuits électriques ont des coefficients de qualité bien supérieurs à cette valeur critique, même dans le cas d'amortissements faibles. De sorte qu'on peut énoncer, que par rapport aux résultats des oscillations forcées classiques, il n'y a pas de modifications notables, si ce n'est la présence du paramètre supplémentaire Q_0. On a tracé sur la figure les courbes intégrales correspondant aux valeurs numériques suivantes des paramètres :

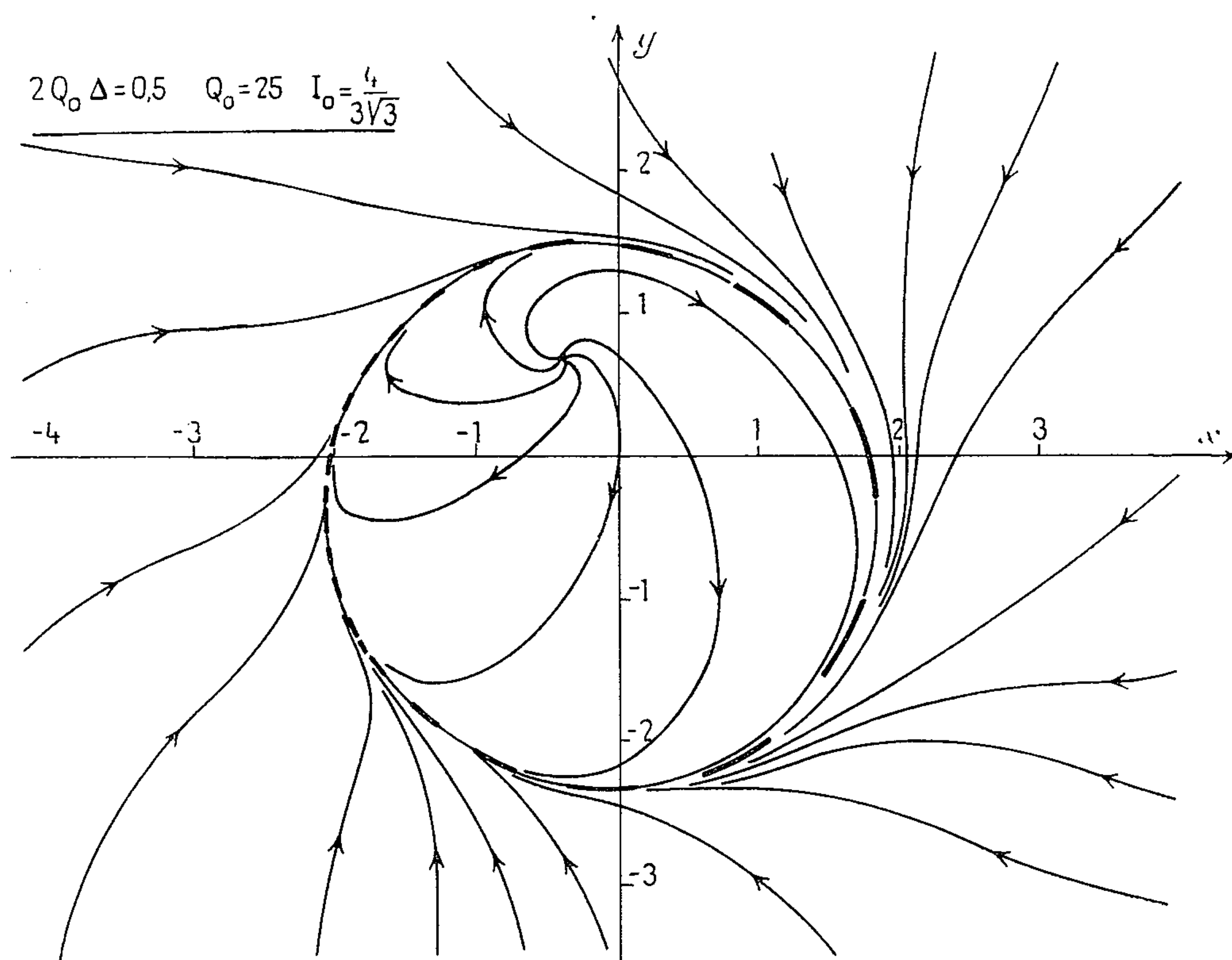
$$2 Q_0 \Delta = 0{,}5, \qquad I_0 = \frac{4}{3\sqrt{3}} \qquad \text{et} \qquad Q_0 = 25.$$

On constate que le cycle limite est sensiblement le même que pour le système (Σ^*). La stroboscopie montre un battement non linéaire. Et si l'on prend une valeur de Q_0 dix fois plus faible, la disposition des courbes

intégrales à l'intérieur du cycle est inchangée, mais il y a des modifications à l'extérieur du cycle; la stroboscopie montre sensiblement les mêmes résultats.

Si le coefficient de qualité est inférieur à Q_c, alors il apparaît une courbe frontière réelle qui est le cercle :

$$r = \frac{8}{3\lambda}.$$



D'ailleurs pour $Q < Q_c$, cette courbe se décompose en deux cercles concentriques. Il apparaît de nouveaux points singuliers, situés sur ces cercles. Les solutions sont ici du type déferlant avec des arcs de courbes intégrales décrits à très grande vitesse; ces solutions comportent donc un très grand nombre d'harmoniques. Mais la validité de pareils résultats, lorsque la qualité du système est très faible impose de choisir la fréquence du générateur pratiquement confondue avec la fréquence libre du système de manière que la dissonance soit négligeable.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) T. Vogel, *Ann. Télécommunic.*, 6, n° 7, 1951, p. 182-190.

(2) L. Sideriadès, *Méthodes topologiques appliquées à l'Électronique* (Publ. Sc. Techn. Minist. Air, N. T., n° 84, 1959).

(*Faculté des Sciences et Centre de Recherches physiques, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement entre deux disques parallèles en rotation.* Note (*) de MM. **Frank Kreith** et **Jean-Laurent Peube**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le cas d'un écoulement entre deux disques parallèles tournants avec source au centre (*fig.* 1), si l'on tient compte de la symétrie, les équations de Navier-Stokes peuvent s'écrire sous la forme sans dimensions :

$$(1)\qquad u\frac{\partial u}{\partial r}+w\frac{\partial u}{\partial z}-\frac{v^2}{r}=-\frac{\partial p}{\partial r}+\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{u}{r}\right)+\frac{\partial^r u}{\partial r^2}\right];$$

$$(2)\qquad u\frac{\partial v}{\partial r}+w\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{uv}{r}=\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial v}{\partial r}+\frac{v}{r}\right)+\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}\right];$$

$$(3)\qquad u\frac{\partial w}{\partial r}+w\frac{\partial w}{\partial z}=-\frac{\partial p}{\partial z}+\left[\frac{\partial^2 w}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial r}+\frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right]$$

avec $u=u/V$, $v=v/V$, $w=\overline{w}/V$, $p=\overline{p}/\rho V^2$, $r=\overline{r}/L$, $z=\overline{z}/L$, $V=\sqrt{\mu\omega/\rho}$ et $L=\sqrt{\mu/\rho\omega}$, ω étant la vitesse angulaire des deux disques, et μ et ρ respectivement la viscosité et la densité du fluide.

L'équation de continuité peut être satisfaite en définissant une fonction de courant ψ telle que

$$u=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial z},\qquad w=-\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}.$$

Pour l'écoulement assez loin de la source, une solution peut être obtenue par l'intermédiaire des fonctions

$$(4)\qquad \psi=r^2 f_{-1}(z)+r f_0(z)+f_1(z)+\frac{f_2(z)}{r}+\frac{f_3(z)}{r^2}+\ldots+\frac{f_n(z)}{r^{n-1}};$$

$$(5)\qquad u=r f'_{-1}(z)+f'_0(z)+\frac{f'_1(z)}{r}+\frac{f'_2(z)}{r^2}+\frac{f'_3(z)}{r^3}+\ldots+\frac{f'_n(z)}{r^n};$$

$$(6)\qquad v=r g_{-1}(z)+g_0(z)+\frac{g_1(z)}{r}+\frac{g_2(z)}{r^2}+\frac{g_3(z)}{r^3}+\ldots+\frac{g_n(z)}{r^n};$$

$$(7)\qquad w=-2f_{-1}(z)-\frac{f_0(z)}{r}+\frac{f_2(z)}{r_3}+\frac{2f_3(z)}{r^4}+\ldots+(n-1)\frac{f_n(z)}{r^{n+1}};$$

$$(8)\qquad p=r^2 h_{-2}(z)+r h_{-1}(z)+h_0(z)+h(z)\,\mathrm{Ln}\,r+\frac{h_1(z)}{r}+\frac{h_2(z)}{r^2}+\ldots+\frac{h_n(z)}{r^n}.$$

Ces fonctions sont assujetties aux conditions aux limites

$$(9)\qquad f'_{-1}(\pm\alpha)=f'_0(\pm\alpha)=f'_1(\pm\alpha)=\ldots=f'_n(\pm\alpha)=0;$$

$$(10)\qquad f_{-1}(\pm\alpha)=f_0(\pm\alpha)=f_2(\pm\alpha)=\ldots=f_n(\pm\alpha)=0;$$

$$(11)\qquad g_0(\pm\alpha)=g_1(\pm\alpha)=g_2(\pm\alpha)=\ldots=g_n(\pm\alpha)=0;$$

$$(12)\qquad g_{-1}(\pm\alpha)=1;$$

$$(13)\qquad f_1(\alpha)-f_1(-\alpha)=K,$$

où $\alpha=a/L$, $K=q_v/2\pi L^2 V$, a étant la demi-distance séparant les deux disques, et q_v le débit volumique de l'écoulement.

En portant les expressions des fonctions (5) à (8) dans les équations (1) à (3) et en identifiant les termes en r de même puissance, on obtient les systèmes d'équations suivants :

$$\text{(I)}\quad \left\{\begin{aligned} f'^{2}_{-1} - 2f_{-1}f''_{-1} - g^{2}_{-1} &= -2h_{-2} + f'''_{-1},\\ 2f'_{-1}g_{-1} - 2f_{-1}g'_{-1} &= g''_{-1},\\ 0 &= h'_{-2}; \end{aligned}\right.$$

$$\text{(II)}\quad \left\{\begin{aligned} f'_{0}f'_{-1} - f_{0}f''_{-1} - 2g_{0}g_{-1} &= -h_{-1} + f'''_{0},\\ 2f'_{0}g_{-1} - f_{0}g'_{-1} + g_{0}f'_{-1} &= g''_{0},\\ 0 &= h'_{-1} \end{aligned}\right.$$

$$\text{(III)}\quad \left\{\begin{aligned} -2f_{-1}f''_{1} - f'_{1}f'_{1} - 2g_{-1}g_{1} - g^{2}_{0} &= -h + f'''_{1},\\ 2f'_{1}g_{-1} - 2f_{-1}g'_{1} + f'_{0}g_{0} - f_{0}g'_{0} &= g''_{1},\\ 4f_{-1}f'_{1} &= -h'_{0} - 2f'''_{-1},\\ 0 &= h'; \end{aligned}\right.$$

....

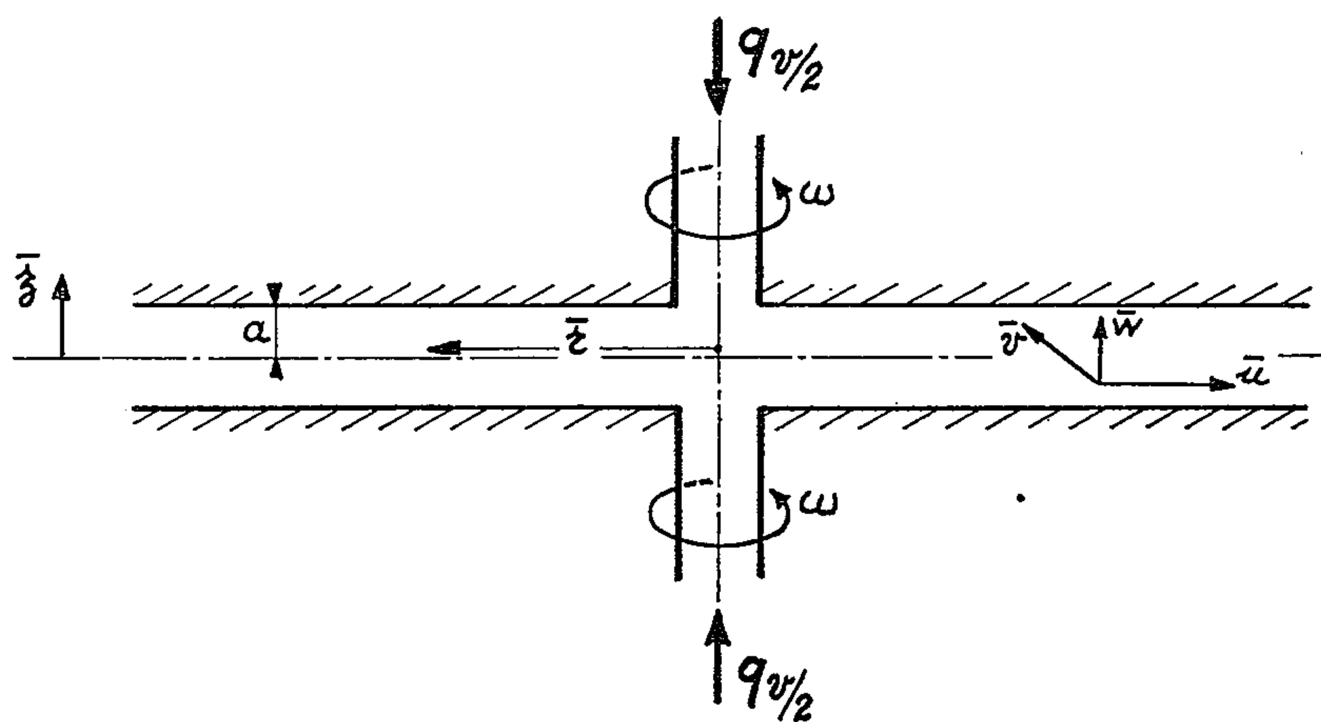


Fig. 1.

Un examen du système (II) et des conditions aux limites, montre que f_n, g_n et h_{n-1} sont nuls quand n est un entier pair. Le nombre de termes se réduit alors et les systèmes (III) et (V) s'écrivent

$$\text{(III)}\quad \left\{\begin{aligned} -2f_{-1}f''_{1} - 2g_{-1}g_{1} &= -h + f'''_{1},\\ 2f'_{1}g_{-1} - 2f_{1}g'_{1}, &= g''_{1},\\ 0 &= h',\\ 4f_{-1}f'_{-1} &= -h'_{0} - 2f'''_{-1} \end{aligned}\right.$$

et

$$\text{(V)}\quad \left\{\begin{aligned} -f'^{2}_{1} - g^{2}_{1} - 2f'''_{3}f_{-1} - 2f'_{3}f'_{-1} + 2f_{3}f''_{-1} - 2g_{3}g_{-1} &= 2h_{2} + f'''_{3},\\ 2f'_{3}g_{-1} + 2f_{3}g'_{-1} - 2g'_{3}f_{-1} - 2g_{3}f'_{-1} &= g''_{3},\\ 0 &= h'_{2}. \end{aligned}\right.$$

Il faut noter que la dernière équation du système (III) est en réalité une partie du système (I); elle a été étudiée par Batchelor (1) et Stewartson (2).

La solution du premier système est simplement,

$$f_{-1}=0,\qquad g_{-1}=1\qquad h_{-2}=\frac{1}{2},$$

ce qui indique, en première approximation, que le fluide tourne comme un corps solide avec $q_\rho = 0$. En portant ces fonctions dans le système (III), on obtient des équations qui conduisent à l'équation différentielle

(9) $$4f'_1+f_1^{(5)}=0.$$

Étant donnée la symétrie du système, la solution de cette équation peut s'écrire sous la forme :

(10) $$f'_1=A_1\,\mathrm{ch}\,z\cos z+B_1\,\mathrm{sh}\,z\sin z.$$

Avec les conditions aux limites

$$f'_1(\pm\alpha)=0\qquad \text{et}\qquad f(\alpha)-f(-\alpha)=K,$$

on a

$$A_1=2K\frac{\mathrm{sh}\,\alpha\sin\alpha}{\mathrm{sh}\,2\alpha-\sin 2\alpha}\qquad \text{et}\qquad -B_1=2K\frac{\mathrm{ch}\,\alpha\cos\alpha}{\mathrm{sh}\,2\alpha-\sin 2\alpha}.$$

Les autres fonctions peuvent alors être calculées à l'aide de l'équation (10), on obtient

(11) $$h=f_1'''(\alpha)=-2K\frac{\mathrm{ch}\,2\alpha+\cos 2\alpha}{\mathrm{sh}\,2\alpha-\sin 2\alpha}$$

et

(12) $$g_1=\frac{2K}{\mathrm{sh}\,2\alpha-\sin 2\alpha}(\mathrm{sh}\,\alpha\sin\alpha\,\mathrm{sh}\,z\sin z+\mathrm{ch}\,\alpha\cos\alpha\,\mathrm{ch}\,z\cos z-\mathrm{ch}\,2\alpha-\cos 2\alpha);$$

le système (V) devient

$$-(f_1'^2+g_1^2)-2g_3=2h_2+f_3''',$$
$$2f'_3=g''_3,$$
$$h'_2=0.$$

En portant les équations (10) et (12), donnant f'_1 et g_1, dans le système ci-dessus, on arrive, après de longs calculs, à

(13) $$f_3(z)=A_3\,\mathrm{ch}\,z\sin z+B_3\,\mathrm{sh}\,z\cos z-\frac{A_1^2+B_1^2}{20}(\mathrm{sh}\,2z-\sin 2z)+\frac{h}{8}zf'_1(z);$$

(14) $$f'_3(z)=(A_3+B_3)\,\mathrm{ch}\,z\cos z+(A_3-B_3)\,\mathrm{sh}\,z\sin z$$
$$-\frac{A_1^2+B_1^2}{10}(\mathrm{ch}\,2z-\cos 2z)+\frac{h}{8}[zf''_1(z)+f'_1(z)];$$

(15) $$g_3(z)=-\frac{1}{2}[f_3''(z)-f_3'''(\alpha)+f'_1(z)^2+g_1^2(z)]$$

et

(16) $$h_2=-\frac{1}{2}f_3'''(\alpha),$$

où

$$A_3 = \frac{A_1^2 + B_1^2}{10}\left\{ \operatorname{sh}\alpha \sin\alpha - \operatorname{ch}\alpha\cos\alpha + \left[2(\operatorname{ch}2\alpha - \cos 2\alpha)\frac{\operatorname{sh}\alpha\cos\alpha}{\operatorname{sh}2\alpha - \sin 2\alpha}\right]\right\}$$
$$- \frac{h\alpha}{4} f_1''(\alpha)\frac{\operatorname{sh}\alpha\cos\alpha}{\operatorname{sh}2\alpha - \sin 2\alpha};$$

$$B_3 = \frac{A_1^2 + B_1^2}{10}\left\{ \operatorname{sh}\alpha \sin\alpha + \operatorname{ch}\alpha\cos\alpha - \left[2(\operatorname{ch}2\alpha - \cos 2\alpha)\frac{\operatorname{ch}\alpha\sin\alpha}{\operatorname{sh}2\alpha - \sin 2\alpha}\right]\right\}$$
$$+ \frac{h\alpha}{4} f_4''(\alpha)\frac{\operatorname{ch}\alpha\sin\alpha}{\operatorname{sh}2\alpha - \sin 2\alpha}.$$

La figure 2 montre f_1'/K et f_3'/K^2, ainsi que g_1/K et g_3/K^2, en fonction de z/α, pour $\alpha = 1$.

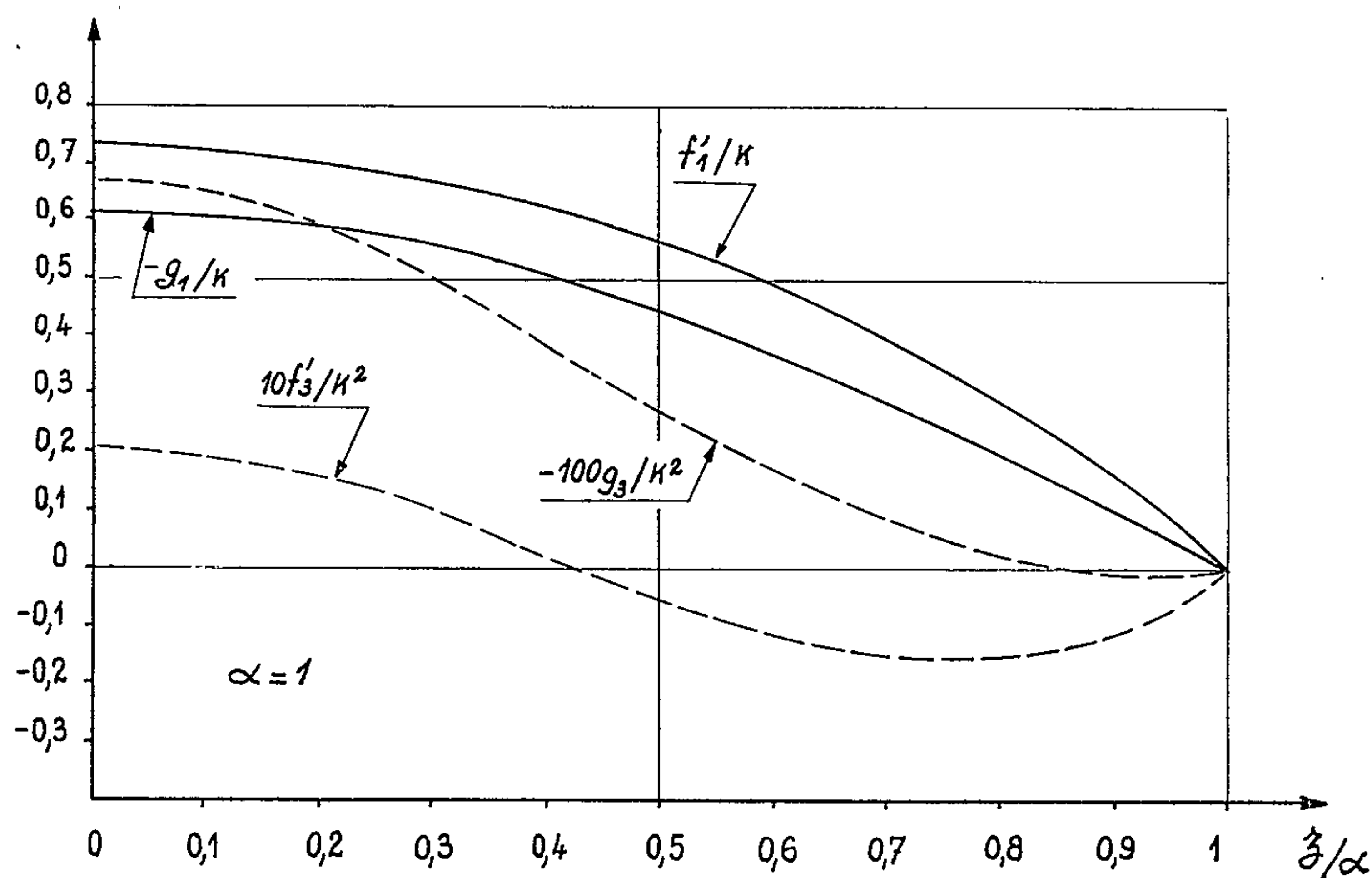


Fig. 2.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) G. K. Batchelor, *Quart. J. Mech.*, 4, 1951, p. 29.

(2) K. Stewartson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 49, 1953, p. 333-341.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C.N.R.S. Meudon, Seine-et-Oise.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Solution rhéoélectrique d'un problème de jet.* Note (*) de MM. **Raymond Goethals** et **Thierry Alziary de Roquefort**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude du fonctionnement des appareils à effet de sol, ou appareils à coussin d'air, nécessite la solution de problèmes de jets émis en direction d'une paroi.

1. On considère ici le problème de jet bidimensionnel plan (*fig.* 1) dans lequel les frontières solides OA, O′A′ et BC sont rectilignes. On suppose l'écoulement incompressible et irrotationnel; il existe alors un potentiel des vitesses $\varphi(x, y)$. Le problème peut se résoudre par la méthode de Kirchhoff comme l'ont fait Strand [1] et Ehrich [2], mais les calculs sont longs.

L'analogie rhéoélectrique sous sa forme classique se heurte au fait qu'on ne connaît pas les frontières AB et A′C′; les conditions aux limites sont :

— direction de la vitesse connue sur OA, O′A′ et BC;

— vitesse constante sur AB et A′C′ (Bernoulli).

On connaît donc les frontières dans le plan de l'hodographe, d'où la représentation de la figure 2.

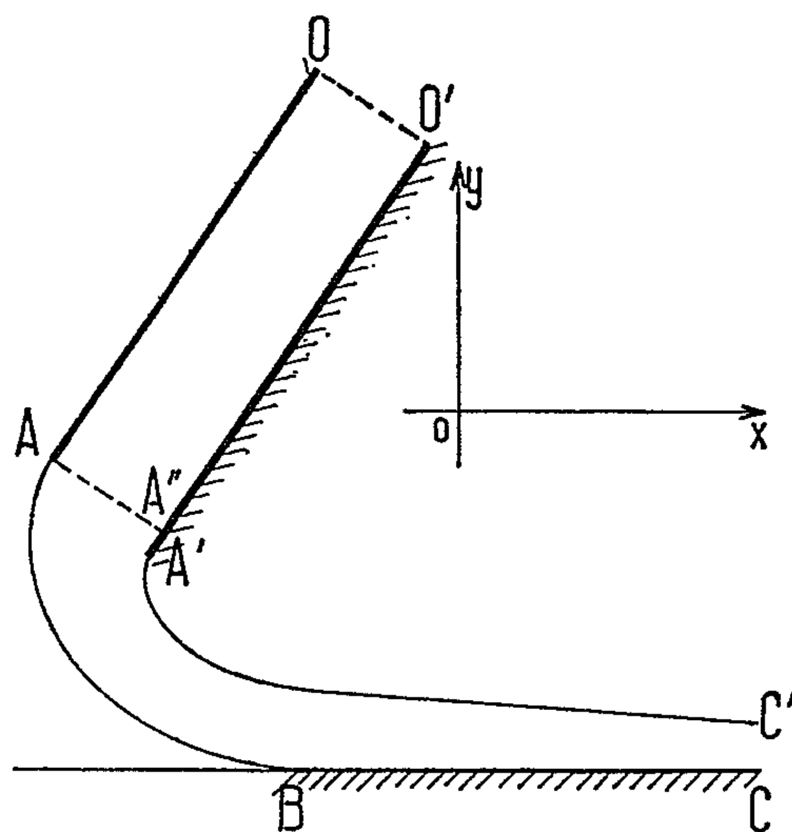


Fig. 1.

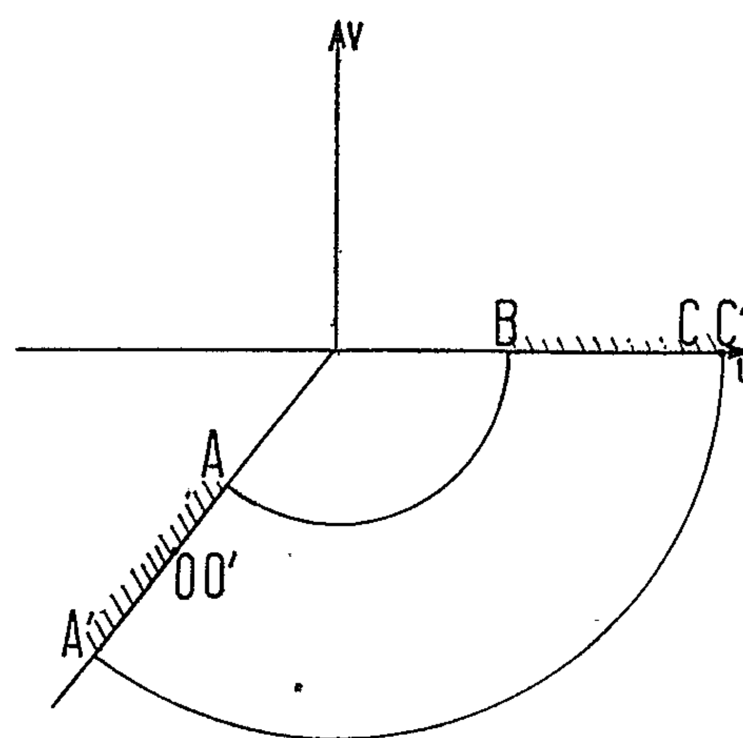


Fig. 2.

2. Le potentiel φ est une fonction harmonique de x et y,

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0.$$

On peut montrer que c'est aussi une fonction harmonique des vitesses u et v. En effet, φ est la partie réelle d'une fonction analytique F (z) (avec $z = x + iy$). On sait que la dérivée $d\mathrm{F}/dz = u - iv = w$ est aussi

une fonction analytique de z. Inversement z est une fonction analytique de w et F $[z(w)]$ est aussi une fonction analytique de w. Sa partie réelle φ est donc une fonction harmonique de u et v et

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = 0.$$

Cette équation permet de rechercher le potentiel par analogie rhéoélectrique dans le plan de l'hodographe. En analogie directe — identification du potentiel électrique V au potentiel des vitesses φ, — sur OABC et O'A'C' on a $\partial\varphi/\partial n = 0$ qu'on retrouve dans le plan de l'hodographe. Le modèle conducteur est, par suite, la portion de couronne AA'C'B. L'écoulement en OO' et CC' aura pour image une source en OO' et un puits en CC', d'où l'alimentation électrique aux points correspondants du plan Ouv.

En pratique il n'est pas possible de représenter les équipotentielles OO' et CC' à l'infini, ce qui nécessiterait des électrodes ponctuelles et une différence de potentiel infinie. Les conditions aux limites sur OO' et CC' sont donc affichées à des distances aussi grandes que possible et qui dépendent surtout de la dimension des électrodes.

3. On obtient ainsi le potentiel dans le plan de l'hodographe $\varphi(u, v)$. Ce résultat est transformé dans le plan physique (x, y) de la façon suivante :

On a

$$d\varphi = u\,dx + v\,dy,$$

mais sur une ligne de courant :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{v}{u} \qquad \text{et} \qquad d\varphi = \frac{u^2+v^2}{u}\,dx = \frac{u^2+v^2}{v}\,dy,$$

soit

$$x - x_0 = \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{u}{u^2+v^2}\,d\varphi,$$

$$y - y_0 = \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{v}{u^2+v^2}\,d\varphi.$$

Ces intégrales doivent être calculées sur une ligne de courant.

4. Le problème est résolu de la façon suivante :

On se donne l'angle des parois de la tuyère OA et O'A' avec le sol BC et le rapport des vitesses sur AB et A'C', ce qui détermine le domaine dans le plan de l'hodographe. L'alimentation se fait par deux électrodes de largeur aussi faible que possible situées en OO' sur la droite AA' et en CC' sur la droite BC. Les deux équipotentielles correspondantes sont donc respectivement perpendiculaires à OA et à BC. Il reste à déterminer la position de l'électrode OO'. Pour ceci on a

$$x_{A'} - x_A = (x_C - x_A) - (x_{C'} - x_{A'}),$$

$$x_{A'} - x_A = \int_{\widehat{ABC}} \frac{u}{u^2+v^2}\,d\varphi - \int_{\widehat{A'C'}} \frac{u}{u^2+v^2}\,d\varphi$$

et A″ étant la projection de A sur O′A′ :

$$y_{A''} - y_{A'} = (y_A - y_O) - (y_{A'} - y_{O'}),$$

$$y_{A''} - y_{A'} = \int_{OA} \frac{v\, d\varphi}{u^2 + v^2} - \int_{O'A'} \frac{v\, d\varphi}{u^2 + v^2}.$$

La situation de OO′ fixe donc le rapport $(y_{A''} - y_A)/(x_{A'} - x_A)$, c'est-à-dire la position relative des lèvres de la tuyère. Lorsque cet élément constitue une donnée, l'emplacement de OO′ est déterminé de façon très simple par approximations successives.

On vérifie que les dimensions des électrodes OO′ et CC′ sont suffisamment faibles en calculant les longueurs OA et BC par exemple qui doivent être grandes par rapport à la largeur AA″ du jet et à la hauteur de A au-dessus du sol.

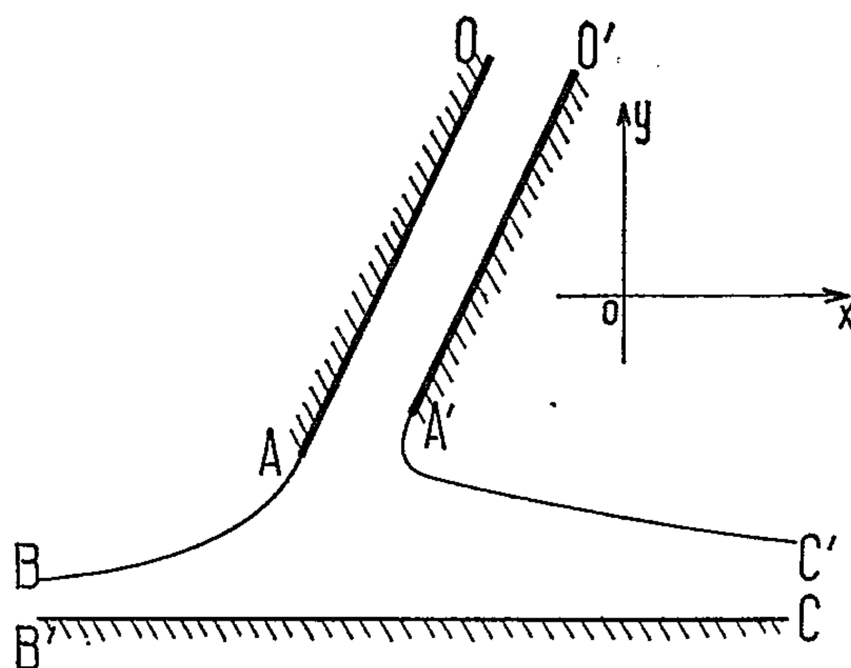


Fig. 3.

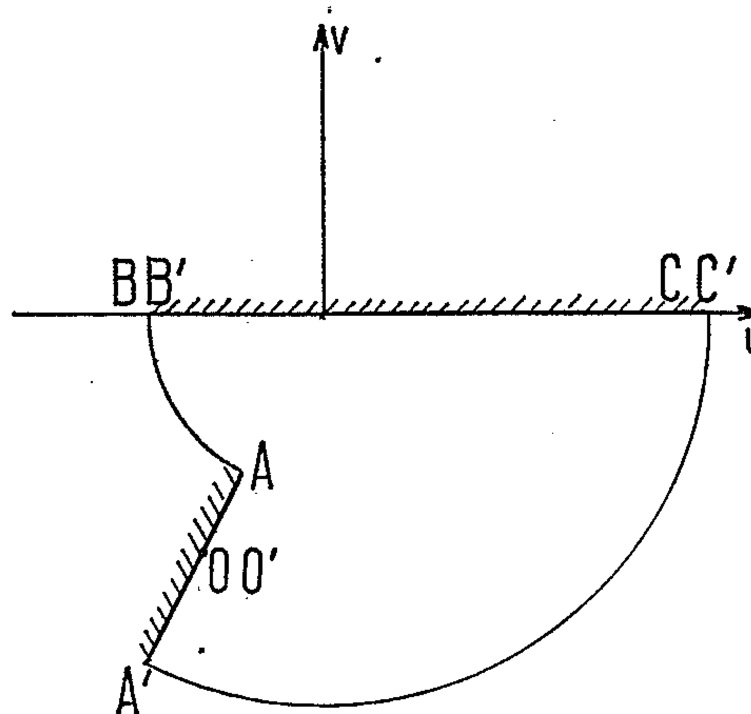


Fig. 4.

5. En définitive on détermine la forme du jet et surtout la hauteur au-dessus du sol correspondant à une configuration de tuyère et à un rapport de vitesse fixés.

Le même principe de calcul s'applique au cas du jet bifurqué (*fig.* 3 et 4). Le modèle est alimenté en OO′, BB′ et CC′. Une donnée supplémentaire est constituée par le rapport des débits de part et d'autre. Elle est affichée facilement en mesurant les intensités de courant passant en BB′ et CC′ qui sont proportionnelles aux débits.

6. On peut retrouver facilement les résultats de la théorie du jet mince et de l'amélioration proposée par Pinnes (²). Il suffit de supposer que dans le plan de l'hodographe AA′ et BC sont des équipotentielles (*fig.* 5). Les lignes de courant sont alors des arcs de cercle et les équipotentielles des segments de droites issus de l'origine. Soit θ l'angle de la vitesse avec l'axe de x, et V_1 et V_2 les vitesses extérieures et intérieures. On a

$$d\varphi = KV\, d\theta, \qquad \text{avec} \quad KV = \text{Cte} = K_1 V_1 = K_2 V_2.$$

Les formules de transformation donnent alors, sur une ligne de courant :

$$x - x_0 = K \int_{\theta_0}^{\theta} \cos\theta \, d\theta = K[\sin\theta - \sin\theta_0],$$

$$y - y_0 = K \int_{\theta_0}^{\theta} \sin\theta \, d\theta = K[\cos\theta_0 - \cos\theta].$$

Les lignes de courant dans le plan physique sont donc des arcs de cercle de rayon K et de même centre.

Soit a la largeur du jet; si $V_2 - V_1$ est petit :

$$p_2 - p_1 = \rho V^2\left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) = \rho V^2\left(1 - \frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{\rho V^2 a}{K_2},$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\rho V^2 a}{h}(1 - \cos\theta_0).$$

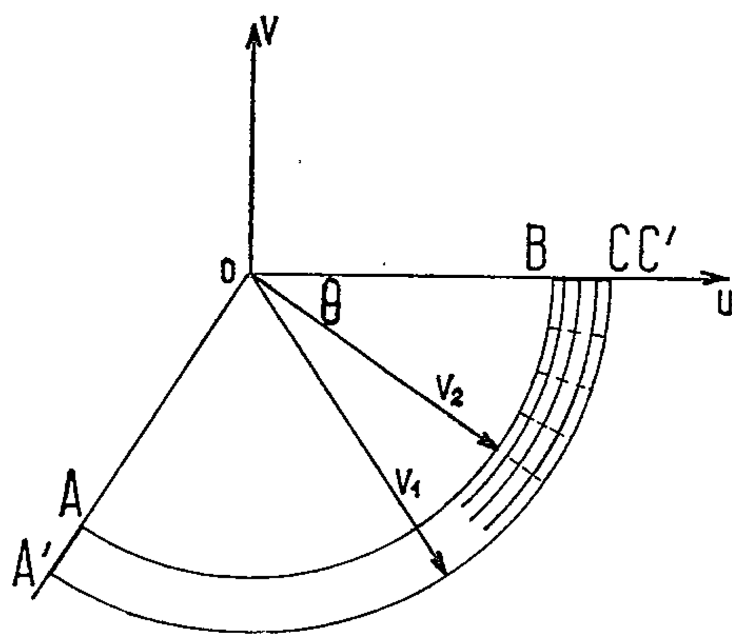


Fig. 5.

C'est le résultat de la théorie du jet mince. Si l'on n'utilise pas l'hypothèse : $V_2 - V_1$ petit :

$$p_2 - p_1 = \frac{\rho V^2}{2}\left(1 - \frac{V_2^2}{V_1^2}\right) = \frac{\rho V^2}{2}\left(1 - \frac{K_1^2}{K_2^2}\right),$$

$$\frac{K_1}{K_2} = 1 - \frac{a(1 - \cos\theta_0)}{h - a\cos\theta_0} = \frac{h - a}{h - a\cos\theta_0}$$

et

$$p_2 - p_1 = \frac{1}{2}\rho V_1^2\left[1 - \left(\frac{1 - \frac{a}{h}}{1 - \frac{a}{h}\cos\theta_0}\right)^2\right].$$

On retrouve l'amélioration proposée par Pinnes (³).

(*) Séance du 3 mai 1965.

(¹) STRAND, *Inviscid Incompressible flow theory of static peripheral jets in proximity to the ground* (*J. A. S.*, 28, n° 1).

(²) F. EHRICH, *The curtain jet* (*J. A. S.*, 28, n° 11).

(³) R. W. PINNES, *A power plan Man's look at the ground effect machine* (*Bureau of Aeronautics Navy Dept. Research Division*, Rept. n° DR 1958, avril 1959).

(*Centre d'Études aérodynamiques et thermiques, Poitiers, Vienne.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale, au voisinage de la résonance, des oscillations forcées d'un liquide pesant, visqueux et électroconducteur, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **François Dorlhac** et **Yves Poirier**, transmise par M. Léopold Escande.

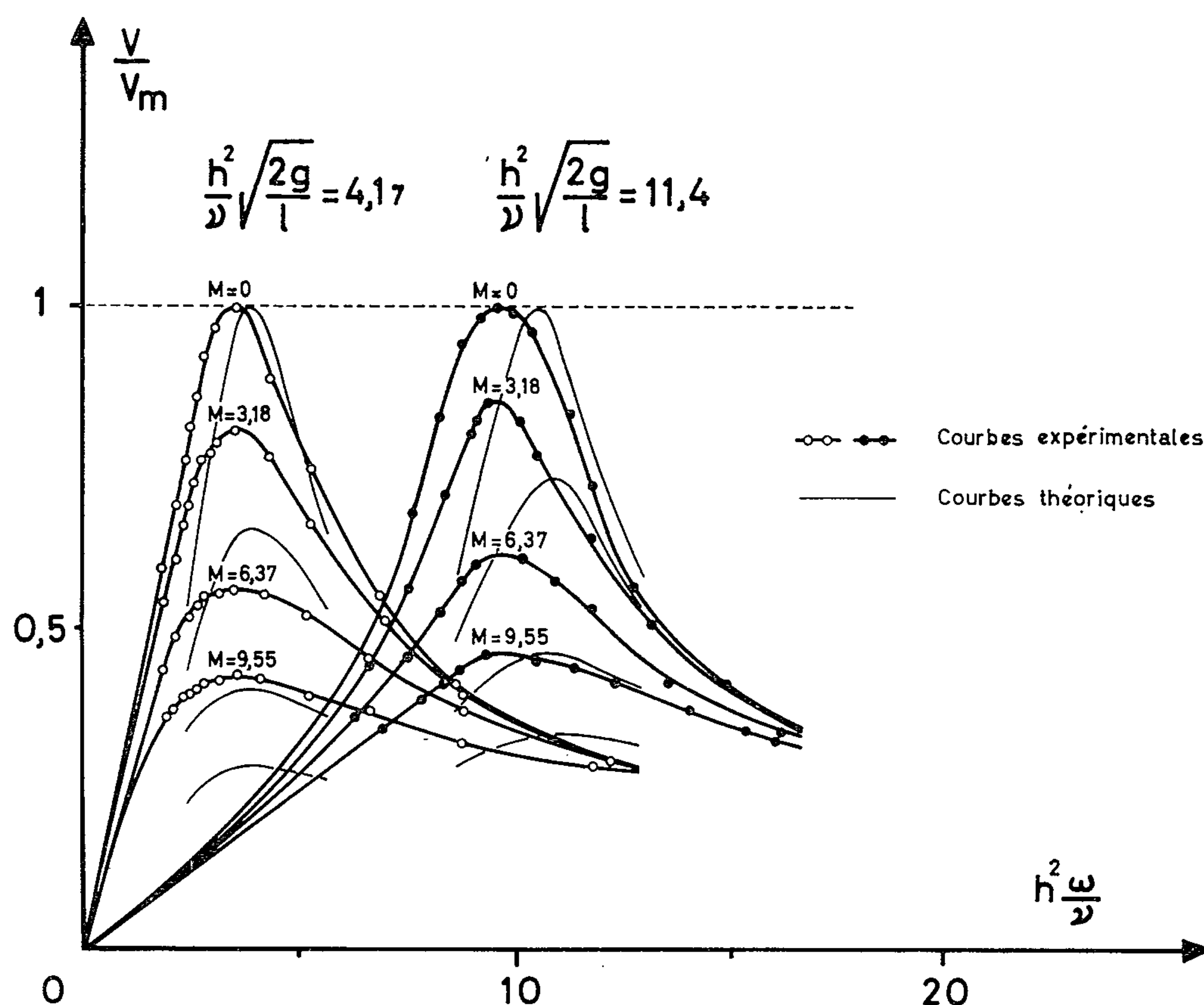
Étude expérimentale, au voisinage de la résonance, des oscillations forcées sinusoïdales d'un liquide pesant, visqueux et électroconducteur, évoluant dans une conduite rectangulaire et soumis à l'action d'un champ magnétique transversal.

Une Note précédente ([1]) donne les résultats théoriques obtenus dans l'étude d'un problème analogue, dans lequel on suppose que les oscillations forcées du liquide s'effectuent entre deux plans parallèles et indéfinis. Cette condition théorique est difficilement réalisable dans une expérience; c'est pourquoi l'étude expérimentale est effectuée sur un tube rectiligne de section uniforme et rectangulaire dont la largeur $2h$ est petite devant la hauteur $2b$. Ce tube, de longueur l_0, disposé horizontalement dans l'entrefer d'un électroaimant créant un champ magnétique transversal et sensiblement uniforme, est placé entre deux récipients cylindriques et verticaux de sections identiques, ouverts à leur extrémité supérieure et respectivement réunis par leur base à chacune des extrémités du tube. La section S de ces récipients est choisie grande devant celle du tube pour que la pulsation propre du liquide remplissant ce dispositif (mercure) soit relativement faible. Cette pulsation propre, définie en l'absence de tous frottements, est alors égale à $\sqrt{2\,g/l}$, l désignant la longueur $l_0 S/4\,bh$.

Par ailleurs, entre l'un des réservoirs et le tube expérimental se trouvent disposés, d'une part un débitmètre électromagnétique indiquant la valeur du débit liquide instantané circulant dans l'ouvrage, d'autre part une pompe électromagnétique. Le montage est réalisé de telle sorte que le courant envoyé entre les électrodes de cette dernière varie sinusoïdalement dans le temps, le champ magnétique régnant dans l'entrefer de la pompe conservant une valeur constante. De cette façon le mercure est soumis à un gradient de pression sinusoïdal dont l'action, conjuguée avec celle de la pesanteur, provoque les oscillations forcées de ce liquide.

L'étude théorique avait montré que si V désigne l'amplitude des variations périodiques de la vitesse moyenne du liquide dans la section droite du tube, le quotient V/V_m de V par la valeur maximale V_m de cette amplitude en l'absence de champ magnétique est une fonction du nombre de Hartmann M traduisant l'influence du champ et des deux paramètres d'origine purement mécanique $h^2\omega/\nu$ et $h^2\sqrt{2\,g/l}/\nu$ dans lesquels ω représente la pulsation des oscillations forcées et ν la viscosité cinématique du liquide.

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur les graphiques de la figure jointe. Ces graphiques donnent les variations de V/V_m en fonction de $h^2\omega/\nu$ pour deux valeurs de $h^2\sqrt{2\,g/l}/\nu$ respectivement égales à 4,17 et 11,4, et pour quelques valeurs du nombre de Hartmann. Ils montrent que, si l'allure générale des courbes expérimentales est celle prévue par la théorie, des divergences notables apparaissent pourtant si l'on compare quantitativement les résultats expérimentaux aux résultats



théoriques entre plans parallèles, calculés pour des paramètres égaux à ceux de ces expériences. C'est ainsi que la pulsation de résonance, ainsi que l'acuité de cette résonance, déduites des résultats expérimentaux, restent inférieures aux grandeurs théoriques correspondantes. De plus, il apparaît nettement que l'action du champ magnétique sur le phénomène étudié est considérablement moins grande que ne le prévoit la théorie précédente. Enfin, il semble important de signaler que la pulsation de résonance ω_r du montage expérimenté est parfois différente de sa pulsation propre ω_0, déduite de l'enregistrement des oscillations libres du système. C'est ainsi que lorsque M varie entre 0 et 9,55, le rapport ω_r/ω_0 varie entre 1,25 et 1,45 pour $h^2\sqrt{2\,g/l}/\nu = 4{,}17$ et entre 1 et 1,05 pour $h^2\sqrt{2\,g/l}/\nu = 11{,}4$, les variations correspondantes de ω_0 se trouvant

d'ailleurs en accord avec celles qui résultent d'une étude expérimentale (2) conduite dans des conditions sensiblement analogues.

Ces différences entre la théorie et l'expérience sont vraisemblablement dues au fait que le tube utilisé, de section rectangulaire, ne peut qu'imparfaitement reproduire la condition théorique d'écoulement entre plans parallèles. De plus, l'absence de parois transversales conductrices et la présence de la pompe et du débitmètre accentuent sans doute encore les causes de divergences.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2711.

(2) *Contribution à l'étude de phénomènes oscillatoires en magnétodynamique des liquides* (*Thèse de Doctorat* de M. Charles Vivès, Alger, septembre 1963).

(*Laboratoires de Physique,*
Centre d'Enseignement supérieur scientifique, Avignon, Vaucluse.)

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Expression de la résistance à la traction des bétons et mortiers.* Note (*) de MM. **Jacques Farran** et **Jean-Claude Maso**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons une pièce de béton à fibre moyenne rectiligne, dont la section droite S a une aire Ω et qui est soumise à un effort de traction T suivant son axe.

On appelle habituellement « résistance à la traction » de la pièce, le rapport $t = \mathrm{T}r/\Omega$, où Tr est la charge de rupture. Cette notion est indépendante de la section suivant laquelle se produit effectivement la rupture et t est une valeur moyenne différente des contraintes réelles existant en chacun des points de cette section.

Soit σ un petit élément de la section S, d'aire ω, suffisamment grand toutefois par rapport à la dimension des grains d'agrégat. On y distingue trois phases : des grains d'agrégat, de la pâte de ciment et des espaces occupés par de l'air.

Suivant les proportions de ciment, d'agrégats et d'eau, quatre cas sont à envisager dans l'hypothèse la plus générale.

Premier cas. — La proportion de ciment est trop faible pour qu'il y ait formation, lors de la prise, d'une structure solide. La résistance du béton est alors nulle.

Deuxième cas. — La proportion de ciment est suffisante pour que la pâte durcisse, mais la concentration en eau est trop importante pour qu'il y ait adhérence entre cette pâte et les matériaux qu'elle enrobe.

La pâte hydratée assure donc seule la résistance de l'ensemble. Il est logique d'écrire, en admettant qu'il n'y ait pas d'espaces remplis d'air dans la pâte, que la résistance à la traction, t, de cette dernière est donnée par l'expression

$$t = \alpha(\gamma - \gamma_0)\, t_p,$$

où α est un coefficient qui dépend de l'âge de la pâte, $\gamma = (c/c + e)$ (c = concentration en liant, e = concentration en eau) γ_0 la valeur minimum de γ à partir de laquelle il y a formation d'une structure solide et t_p un facteur qui ne dépend que de la nature du ciment.

On écrit alors pour les bétons :

$$\mathrm{T}r_\sigma = \alpha(\gamma - \gamma_0)\, t_p \omega_p,$$

où Tr_σ est la charge de rupture rapportée à l'aire ω et ω_p la surface occupée par la pâte dans l'élément de surface considéré σ.

L'expression de la contrainte dans la section S au moment de la rupture est alors

$$(a) \qquad t_1 = \alpha(\gamma - \gamma_0)\, t_p \frac{\omega_p}{\omega}.$$

Troisième cas. — Les proportions respectives de ciment et d'eau sont telles qu'il y a adhérence entre la pâte et les agrégats, mais la surface occupée par ces derniers dans σ est prépondérante devant celle occupée par la pâte.

La répartition des efforts dans σ est exprimée par la relation

$$T_\sigma = E_a \delta_a \omega_a + E_p \delta_p \omega_p,$$

où E_a et E_p sont les modules d'élasticité de l'agrégat et de la pâte, δ_a et δ_p les déformations relatives prises par ces deux constituants et ω_a la surface occupée par les agrégats dans σ.

La contrainte moyenne s'écrit alors :

$$(b) \qquad t = \frac{T_\sigma}{\omega} = E_a \delta_a \left(\frac{\omega_a}{\omega} + \frac{E_p}{E_a} \frac{\delta_p}{\delta_a} \frac{\omega_p}{\omega} \right).$$

Or, la résistance au niveau des collages, d'une part, et la déformabilité des agrégats, d'autre part, sont inférieures aux caractéristiques correspondantes de la pâte; donc, tant que la surface occupée par cette dernière n'est pas suffisante pour qu'elle puisse supporter seule la totalité de l'effort de traction, la rupture se produit dès que la contrainte moyenne imposée aux collages atteint la valeur limite de leur résistance.

En écrivant la résistance au niveau du collage sous la forme :

$$t = \alpha (\gamma - \gamma_1) t_c,$$

où γ_1 est la valeur minimum de γ à partir de laquelle il y a adhérence et t_c un facteur d'adhérence qui ne dépend que de la nature du ciment et de celle de l'agrégat, la relation (b) devient, à la rupture :

$$(b') \qquad t_2 = \alpha (\gamma - \gamma_1) t_c \left(\frac{\omega_a}{\omega} + \frac{E_p}{E_a} \frac{\delta_p}{\delta_a} \frac{\omega_p}{\omega} \right).$$

Quatrième cas. — La proportion de ciment est suffisamment élevée pour que la surface occupée par la pâte dans σ soit prépondérante devant celle occupée par les agrégats.

Comme dans le cas précédent, les collages se rompent avant la pâte mais, cette fois, leur rupture n'entraîne plus celle de cette dernière et, à la limite, la résistance de l'ensemble est imposée uniquement par celle de la pâte. On retrouve ici la relation (a).

Expressions de ω_a/ω et ω_p/ω. — Considérons un cube de béton dont la section droite a une aire ω. Soit n_i^3 le nombre de grains d'agrégat d'une tranche granulométrique de dimension caractéristique d_i, contenu dans ce volume, on peut écrire

— pour le volume des agrégats :

$$V_a = \mu \Sigma n_i^3 d_i^3,$$

— pour la surface occupée par les agrégats dans la section droite.

$$\omega_a = \nu \Sigma n_i^2 d_i^2,$$

où μ et ν ne dépendent que de la forme des agrégats. D'où,

$$\omega_a = \frac{\nu}{\mu^{\frac{2}{3}}} V_a^{\frac{2}{3}} \frac{\Sigma \lambda_i^2}{(\Sigma \lambda_i^3)^{\frac{2}{3}}}, \qquad \text{avec} \quad \lambda_i = \frac{d_i n_i}{d_1 n_1},$$

où d_1 et n_1 correspondent aux plus gros grains d'agrégat. En posant

$$K = \frac{\nu}{\mu^{\frac{2}{3}}} \qquad \text{et} \qquad m = \frac{\Sigma \lambda_i^2}{(\Sigma \lambda_i^3)^{\frac{2}{3}}}$$

il vient

$$\omega_a = m K V_a^{\frac{2}{3}} \qquad \text{et} \qquad \frac{\omega_a}{\omega} = m K s^{\frac{2}{3}}.$$

si s est, en volume, la concentration en agrégats du béton.

Remarquons que si dans la section σ, outre la pâte de ciment et les agrégats, on rencontre aussi de l'air sur une surface ω_v, on a

$$\frac{\omega_v}{\omega} = m' K' v^{\frac{2}{3}} \qquad \text{et} \qquad \frac{\omega_p}{\omega} = 1 - m K s^{\frac{2}{3}} - m' K' v^{\frac{2}{3}},$$

où v est la concentration en air occlus.

Expression de E_p/E_a. — En reprenant, pour E_p, l'hypothèse faite pour la résistance de la pâte pure, on écrit

$$\frac{E_p}{E_a} = \alpha k (\gamma - \gamma_0),$$

où k est un coefficient qui ne dépend que de la nature du ciment et de celle de l'agrégat.

Expression de δ_p/δ_a. — Dans S, tant qu'il n'y a pas rupture, les déformations de la pâte et celles de l'agrégat, au contact, sont égales. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'agrégat, les déformations prises par la pâte augmentent; mais le facteur δ_p/δ_a n'intervient dans la valeur de la résistance que dans le troisième des cas envisagés ci-dessus où la concentration en matériaux enrobés est encore importante et où, par conséquent, les distances entre eux, sont très petites. Nous écrivons donc, en légitime approximation, que $\delta_p = \delta_a$.

Expressions définitives de t_1 et de t_2 :

$$(a') \qquad t_1 = \alpha (\gamma - \gamma_0)\, t_p \left(1 - m K s^{\frac{2}{3}} - m' K' v^{\frac{2}{3}}\right),$$

$$(b'') \qquad t_2 = \alpha (\gamma - \gamma_1)\, t_c \left[m K s^{\frac{2}{3}} + \alpha k (\gamma - \gamma_0) \left(1 - m K s^{\frac{2}{3}} - m' K' v^{\frac{2}{3}}\right)\right].$$

La relation (b'') correspond au domaine pratique de réalisation des bétons. Elle exprime bien, comme le confirme l'expérience, que la résis-

tance est d'autant plus élevée que la pâte est plus riche en ciment, la place occupée par les vides plus réduite, l'adhérence bonne, la granulométrie ainsi que la forme des agrégats bien choisies, le terme $m\mathrm{K}s^{2/3}$ étant prépondérant pour l'expression entre crochets.

La relation (b'') montre, en outre, que la résistance est d'autant plus faible que le module d'élasticité des agrégats est élevé; mais ce facteur n'a qu'une importance secondaire devant les précédents.

Représentation graphique. — La représentation graphique la plus intéressante est donnée par le réseau de courbes $t = f(\gamma)$ à v constant pour un âge donné. Dans ce réseau, il correspond, à chaque valeur de e, une courbe t_1 et une courbe t_2 (*fig.*).

Le point figuratif de la résistance à la traction d'un mortier ou d'un béton déterminé se déplace de A à B sur t_1, de B à C sur t_2 et de C à D sur t_1.

Conclusion. — Les formules données jusqu'à ce jour pour les résistances mécaniques des bétons ne tenaient pas compte de l'influence de la nature minéralogique de l'agrégat. Or l'expérience prouve que ce facteur intervient dans le domaine d'utilisation pratique. Les relations que nous avons établies permettent, pour la résistance à la traction, de combler cette lacune.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(*Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, 39, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

AUTOMATIQUE. — *Filtrage numérique d'un signal déterministe par morceaux, entaché d'un bruit de mesure stationnaire de spectre de corrélation rationnel connu.* Note (*) de M. **René Boudarel**, présentée par M. Léopold Escande.

Le filtrage des signaux aléatoires entachés de bruit de mesure dont la description statistique est faite par des fonctions de corrélation a déjà fait l'objet de maints travaux. Dans cette Note, on considère le cas particulier important où, entre des instants dénombrables définis statistiquement, le signal utile est déterministe. On se propose alors d'estimer au mieux une fonctionnelle linéaire de cette partie utile à l'aide d'un nombre fini de valeurs présentes et antérieures du signal échantillonné mesuré (utile + bruit), afin de pouvoir réaliser le filtrage à l'aide d'un équipement numérique.

On ramène ce problème à un problème plus général faisant l'objet d'une Note précédente [1] et l'on propose une solution consistant à scinder le problème en un problème d'estimation et un problème de décision.

Considérons le signal mesuré $\underline{S}(t) = \underline{U}(t) + \underline{B}(t)$:

— Sa partie utile $\underline{U}(t)$ est un vecteur dont les composantes sont

$$\underline{U}_i(t) = \sum_{j=1}^{j=\alpha} f_{ij}(t)\,\lambda_j(t); \qquad (1)$$

les $f_{ij}(t)$ sont des fonctions « déterministes » données.

Les $\lambda_j(t)$ sont constants par morceaux

$$\lambda_j(t) = \lambda_N \qquad \text{si} \quad t_N \leqq t < t_{N+1}.$$

Les λ_N et les t_N étant des variables aléatoires dont les fonctions de répartition sont données.

— Le bruit de mesure est tel que son spectre de corrélation $\Phi_{BB}(p)$ est une matrice donnée dont les éléments sont des fractions rationnelles par rapport à $p = j\omega$.

— La grandeur à estimer est

$$r(t_k) = \sum_{i=1}^{i=\alpha} \lambda_i(t_k)\,g_i(t_k). \qquad (2)$$

Afin d'utiliser une méthode de filtrage numérique nous supposerons que les signaux sont échantillonnés et qu'on dispose des valeurs $\underline{S}(t_l) \ldots \underline{S}(t_k)$ à partir desquelles on veut estimer $r(t_k)$.

Modèle mathématique récurrent. — *a.* En posant

(3)
$$\left\{\begin{array}{l} Y_n^j = f_{1j}(t_n)\,\lambda_j(t_n) \Rightarrow \underline{Y}_n, \\ \delta_n^j = \lambda_j(t_n) - \lambda_j(t_{n-1}) \Rightarrow \underline{\delta}_n, \\ F_n = \text{matrice d'élément} \left\{\begin{array}{l} F_n^{ii} = \dfrac{f_{ij}(t_n)}{f_{ij}(t_{n-1})}, \\ F_{ij} = 0 \quad (i \neq j), \end{array}\right. \\ E_n = \text{matrice d'élément} \quad E_n^{ij} = \dfrac{f_{ij}(t_n)}{f_{1j}(t_n)}, \\ G_n^i = \dfrac{g_i(t_n)}{f_{1j}(t_n)} \Rightarrow \underline{G}_n; \end{array}\right.$$

Il vient :

(4)
$$\left\{\begin{array}{l} \underline{Y}_n = F_n[\underline{Y}_{n-1} + \delta_n], \\ \underline{U}_n = E_n \underline{Y}_n, \qquad r_n = \underline{G}_n^T \underline{Y}_n. \end{array}\right.$$

b. Si nous factorisons $\Phi_{BB}(p) = Q(p)\,Q(-p)$, $B(t)$ peut être considéré comme engendré par le bruit blanc traversant l'élément linéaire de fonction de transfert $Q(p)$.

Cette fonction de transfert peut être représentée par une équation vectorielle d'état qui, après intégration entre les instants t_{n-1} et t_n, conduit au modèle discret de la forme

(5)
$$\left\{\begin{array}{l} \underline{V}_n = F'_n[V_{n-1} + H'_n \underline{\beta}_n], \\ B_n = E'_n \underline{V}_n + D_n \underline{\beta}_n, \end{array}\right.$$

où $\underline{\beta}_n$ est un vecteur aléatoire pseudo-blanc dont les composantes sont indépendantes et de variance unité : $\varphi_{BB} = \mathbf{1}$.

Par suite, le problème posé admet pour modèle récurrent :

(6)
$$\left\{\begin{array}{l} \begin{bmatrix} Y_n \\ V_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_n & 0 \\ 0 & F'_n \end{bmatrix} \left\{ \begin{bmatrix} \underline{Y}_{n-1} \\ \underline{V}_{n-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \underline{0} \\ \underline{H}'_n \end{bmatrix} \underline{\beta}_n + \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ 0 \end{bmatrix} \underline{\delta}_n \right\}; \\ \underline{S}_n = [E_n E'_n] \begin{bmatrix} Y_n \\ V_n \end{bmatrix} + D_n \underline{\beta}_n; \\ r_k = [G_k, 0] \begin{bmatrix} \underline{Y}_k \\ \underline{V}_k \end{bmatrix}. \end{array}\right.$$

On reconnaît une structure semblable à celle utilisée dans [(1), (2)] et identique si $\underline{\delta}_n = 0$ ou si $\underline{\delta}_n$ est aussi pseudo-blanc (cette dernière éventualité se produirait si les $t_N - t_{N-1} \ll$ période d'échantillonnage).

Ce qui différencie $\underline{\delta}_n$ de $\underline{\beta}_n$ [et donc les hypothèses de cette Note de celles de (1) et (2)], c'est que prob $[\underline{\delta}_n = 0] \neq 0$ alors que $\underline{\beta}_n$ était gaussien; prob $[\underline{\beta}_n = 0] = \underline{0}$. Le but de l'estimateur proposé est de mettre à profit cette connaissance particulière de la statistique de $\underline{\delta}_n$ en ne se bornant pas à une description du deuxième ordre.

Solution proposée. — Le principe consiste à rechercher d'abord les instants $m_1, \ldots, m_n$, où $\delta_n \neq 0$, dans l'intervalle $[l, k]$. Une fois ces instants trouvés, le problème de l'estimation de r_k peut se ramener à celui où $\underline{U}_k$ est entièrement déterministe et dont la solution sous forme d'un filtre polynomial a été donnée dans ([1]).

A. La détermination des m_i consiste :

a. A rechercher successivement pour chaque n si c'est l'un des m_i; pour cela il faut estimer $\hat{\delta}_n^j$. Or, d'après (3),

$$\delta_n^j = \frac{Y_n^j}{f_{1j}(t_n)} - \frac{Y_{n-1}^j}{f_{1j}(t_{n-1})}$$

d'où

$$(7) \qquad \hat{\delta}_n^j = \frac{\hat{Y}_n^j}{f_{1j}(t_n)} - \frac{\hat{Y}_{n-1}^j}{f_{1j}(t_{n-1})}$$

Les $\hat{Y}_n^j$ sont les estimations de Y_n^j à partir des $\underline{S}_l, \ldots, \underline{S}_n$ en tenant compte des transitions antérieures détectées, et en utilisant le filtre polynomial correspondant.

b. Une fois les $\hat{\delta}_n^j$ estimés, il faut décider si n est effectivement un instant m_i. Ceci est un problème de détection dépendant :

— de l'erreur d'estimation de $\hat{\underline{\delta}}_n$;

— de la statistique des $\hat{\underline{\delta}}_n$;

— de la conséquence d'une fausse décision.

La solution fait appel à la théorie de la décision et conduit à définir un seuil σ_j tel que

$$(8) \qquad \begin{cases} \text{si} \quad |\hat{\delta}_n^j| < \sigma_j \Rightarrow \text{pas de transition sur } \lambda_j^n; \\ \text{si} \quad |\hat{\delta}_n^j| > \sigma_j \Rightarrow \text{transition sur } \lambda_j^n. \end{cases}$$

B. Si les instants de transition $m_1, \ldots, m_\gamma$ sont connus, l'estimation de r_k revient à considérer le signal

$$(9) \qquad \mathcal{U}_n^i = \sum_{j=1}^{\alpha} f_{ij}(t_n)\,\lambda_j + \sum_{j=1}^{\gamma} f'_{ij}(t_n)\,\delta_j,$$

avec

$$(10) \qquad \begin{cases} f'_{ij}(t_n) = 0 & \text{si} \quad n < m_j; \\ f'_{ij}(t_n) = f_{ir}(t_n) & \text{si} \quad n > m_j \text{ et } m_j \text{ correspond à une transition sur } \lambda_r. \end{cases}$$

Ceci revient à augmenter le nombre de dimensions de $\underline{Y}_n$ pour tenir compte des transitions entre t_l et t_k.

Conclusion. — L'estimation, à l'aide d'une calculatrice digitale, d'une fonctionnelle linéaire d'un signal déterministe par morceaux et entaché d'un bruit de mesure peut être considéré comme un problème d'identification des composantes déterministes d'un processus de Markoff, à partir de ses sorties, associé à un problème de décision.

Dans le cas général, ceci peut conduire à une solution assez compliquée. Si l'on adopte les hypothèses de (²), une structure d'estimateur itératif peut aussi être utilisée. Cependant, dans une Note ultérieure nous montrerons que pour des cas particuliers, importants du point de vue pratique, une solution de volume raisonnable peut être donnée en utilisant uniquement des filtres polynomiaux.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(¹) R. Boudarel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2417.

(²) Kalman, *Trans. A. S. M. E. Journal of Basic Engineering*, 32, 1960.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme, 32, boulevard Victor, Paris, 15e.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur des représentations des relations d'anticommutation.* Note (*) de M. **Antoine Cordesse**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous avons recherché des représentations des relations d'anticommutation dans des espaces de Hilbert. C'est-à-dire que nous avons recherché des opérateurs A_j définis dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ tels que :

$$A_j A_k + A_k A_j = 0, \qquad A_j^* A_k + A_k A_j^* = \delta_{jk}.$$

Nous avons obtenu des représentations dans des espaces produits tensoriels infinis d'espaces de Hilbert tels qu'ils ont été définis par von Neumann (1).

1. Produits tensoriels infinis d'espaces de Hilbert. — Soit $(\mathcal{H}_i)$ une suite infini dénombrable d'espaces de Hilbert. Von Neumann a construit le produit tensoriel infini de ces espaces. Il est noté $\bigotimes_{i\in I}\mathcal{H}_i$. Cet espace est un espace de Hilbert; il contient un ensemble totalisateur de vecteurs, notés symboliquement $\bigotimes_{i\in I} f_i$ ($f \in \mathcal{H}_i$, $\forall\, i$). Le produit scalaire de tels éléments, noté (,) vérifie : $(\bigotimes_{i\in I} f_i, \bigotimes_{i\in I} g_i) = \prod_{i\in I}(f_i, g_i)$.

On décompose cet espace en sous-espaces orthogonaux en introduisant sur les suites (f_i) les deux relations d'équivalences suivantes : (f_i) est fortement équivalente à (g_i) si et seulement si la série $\sum_{i\in I} |(f_i, g_i) - 1|$ converge. Les classes de cette relation seront notées par des lettres de ronde et les sous-espaces de $\bigotimes_{i\in I}\mathcal{H}_i$ qui leur correspondent par : $\bigotimes_{i\in I}^{\mathcal{C}}\mathcal{H}_i$.

(f_i) est faiblement équivalente à (g_i) si et seulement si la série $\sum_{i\in I} \big|\, |(f_i, g_i)| - 1 \,\big|$ converge. Les classes de cette relation seront notées par des lettres de ronde indexées et les sous-espaces qui leur correspondent par $\bigotimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^{\omega}}\mathcal{H}_i$.

On établit une relation entre les opérateurs de $\mathcal{L}(\mathcal{H}_i)$ et les opérateurs de $\mathcal{L}(\bigotimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$: à chaque opérateur B_j de $\mathcal{L}(\mathcal{H}_i)$ on fait correspondre un et un seul opérateur de $\overline{B}_j$ de $\mathcal{L}(\bigotimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$ par

$$\overline{B}_j \bigotimes_{i\in I} f_i = (B_j f_j) \otimes (\bigotimes_{i\in I, i\neq j} f_i).$$

Cet opérateur est dit « *extension* » de B_j à $\mathcal{L}(\bigotimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$.

2. Représentations des relations d'anticommutation. — A partir de maintenant $(\mathcal{H}_i)$ est une suite d'espaces de Hilbert à deux dimensions rapportés chacun à une base orthonormée $(e_i^1; e_i^2)$.

Dans chaque $\mathcal{L}(\mathcal{H}_i)$ définissons un opérateur a_i et son adjoint a_i^* :

$$a_i e_i^1 = 0, \qquad a_i^* e_i^1 = e_i^2,$$
$$a_i e_i^2 = e_i^1, \qquad a_i^* e_i^2 = 0\,;$$

de sorte que :

$$a_i a_i + a_i a_i = 0, \qquad a_i a_i^* + a_i^* a_i = 1.$$

Si $\bar{a}_i$ et $\bar{a}_i^*$ sont les extensions respectives de a_i et a_i à $\mathcal{L}(\otimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$ on voit que :

$$\bar{a}_i\bar{a}_i + \bar{a}_i\bar{a}_i = 0, \qquad \bar{a}_i\bar{a}_i^* + \bar{a}_i^*\bar{a}_i = 1,$$
$$\bar{a}_i\bar{a}_j - \bar{a}_j\bar{a}_i = 0, \qquad \bar{a}_i\bar{a}_j^* - \bar{a}_j^*\bar{a}_i = \delta_{ij}.$$

C'est en remarquant que les produits infinis d'espaces de Hilbert sont une généralisation des produits finis, que nous avons défini dans $\mathcal{L}(\otimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$ les opérateurs A_j par :

$$A_j = U(\theta_i)\prod_{i<j}(\overline{1-2N_i})\bar{a}_j,$$

$$A_j^* = U(-\theta_i)\prod_{i<j}(\overline{1-2N_i})\bar{a}_j^*,$$

où $N_i = a_i^* a_i$ et où $U(\theta_i)$ est défini par $U(\theta_i)\otimes_{i\in I}f_i = \otimes_{i\in I}e^{i\theta_i}f_i$ et l'on vérifiera par un calcul direct généralisant celui du cas d'un nombre fini d'opérateurs, qu'on a bien une représentation des relations d'anticommutation.

Les résultats de l'étude détaillée de ces représentations peuvent se résumer comme suit :

PROPOSITION. — *Soit $(\mathcal{H}_i)$ une suite infinie dénombrable d'espaces de Hilbert à deux dimensions. Soient définis dans chaque $\mathcal{L}(\mathcal{H}_i)$ des opérateurs a_i par :*

$$a_i e_i^1 = 0\,; \qquad a_i e_i^2 = e_i^1, \qquad (e_i^1\,;\, e_i^2)\ \textit{base de}\ \mathcal{H}_i.$$

Appelons $\bar{a}_i$ les extensions de ces opérateurs à $\mathcal{L}(\otimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$. Considérons dans $\mathcal{L}(\otimes_{i\in I}\mathcal{H}_i)$ les opérateurs A_j définis par : $A_j = U(\theta_i)\prod_{i<j}(\overline{1-2N_i})\bar{a}_j$

(i) *Si $\sum_{i\in I}\theta_i < \infty$ les opérateurs A_j forment une représentation des relations d'anticommutation dans les espaces $\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}}\mathcal{H}_i$.*

(ii) *Si $\sum_{i\in I}\theta_i = \infty$ et s'il existe N tel que $\theta_i = 2K_i\pi/N$ (K_i et N entiers) les opérateurs A_j forment une représentation des relations d'anticommutation dans les espaces $\bigoplus_{k=0}^{N-1}(\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k}\mathcal{H}_i)$ où si $\mathcal{C}^0$ est une classe représentée par une suite (f_i) $\mathcal{C}^k$ est la classe représentée par la suite $(e^{ik\theta_i}f_i)$.*

(iii) *Si $\sum_{i\in I}\theta_i = \infty$ et s'il n'existe pas N comme en (ii) les opérateurs A_j forment une représentation des relations d'anticommutation dans l'espace $\bigoplus_{k=0}^{\infty}(\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k}\mathcal{H}_i)$, où les $\mathcal{C}^k$ sont définies comme en (ii).*

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) VON NEUMANN, *Compositio mathematica*, 6, 1938, p. 1.

(8, *rue Maître-Albert, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Transformation généralisée de Bogoliubov pour les bosons.* Note (*) de M. **Raoelina Andriambololona**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions la transformation généralisée de Bogoliubov sous l'optique des transformations unitaires. Nous introduisons ainsi la translation, la rotation, la transformation inhomogène de Bogoliubov.

Dans une Note précédente, nous avons introduit la transformation généralisée de Bogoliubov pour les fermions. Dans cette Note, nous suivons la voie de recherche prise par Umezawa, Takahashi, Kamefuchi pour les fermions [1].

Notations. — $a(l, k)[a(l, k)^*]$ désigne l'annihilateur [le créateur] d'un boson d'impulsion k et de nombre quantique l (isospin, moment angulaire, etc.). Nous avons les relations de commutation habituelles :

$$[a(l, k), a(l', k')^*]_- = \delta_{l,l'}\delta_{k,k'};$$

les autres commutateurs sont nuls. Les particules sont décrites par ces opérateurs. Les quasi-particules seront décrites par les opérateurs $\alpha(l, k) = \mathrm{U}\, a(l, k)\, \mathrm{U}^{-1}$ et leurs conjugués hermitiques $\alpha(l, k)^*$, où U est la transformation unitaire que nous cherchons. Les « générateurs » de U peuvent être construits au plus bas ordre, soit avec un opérateur (« translation »), soit avec deux opérateurs (« rotation »), car nous avons des relations de commutation.

1. *Translation de Bogoliubov.* — Les générateurs sont donnés par :

$$\mathrm{J}^{(1)}(l, k) = \frac{1}{2}\{a(l, k) + a(l, -k)^*\},$$

$$\mathrm{J}^{(2)}(l, k) = -\frac{i}{2}\{a(l, k) - a(l, -k)^*\},$$

$$\mathrm{J}^{(3)}(l, k) = \frac{1}{2}.$$

Nous avons

$$[\mathrm{J}^{(1)}(l, k), \mathrm{J}^{(2)}(l, k)]_- = i\delta_{k,0}\mathrm{J}^{(3)}(l, k).$$

La transformation unitaire U_2 est donnée par

$$\mathrm{U}_2 = \exp\left\{\sum_{\substack{l,k\\(i=1,2,3)}} 2i\theta^{(i)''}(l, k)\, \mathrm{J}^{(i)}(l, k)\right\},$$

où les $\theta^{(i)''}(l, k)$ $(i = 1, 2, 3)$ sont des paramètres réels qui définissent la translation. $\theta^{(3)''}(l, k)$ correspond à une phase et disparaît quand nous prenons les opérateurs de quasi-particules :

$$\alpha(l, k) = \mathrm{U}_2\, a(l, k)\, \mathrm{U}_2^{-1} = a(l, k) + \theta^{(2)''}(l, k) - i\theta^{(1)''}(l, k).$$

La transformation introduite par plusieurs auteurs [(2), (3)] correspond à $\theta^{(1)''}(l, k)$ et $\theta^{(2)''}(l, k)$ proportionnels à $\delta_{k,0}$. Celle introduite dans la théorie de la source fixe dans l'approximation de Tomonaga correspond à $\theta^{(1)''} = 0$ et $\theta^{(2)''}(l, k)$ proportionnel à $f/\mu[\mathrm{R}(k)/\omega]$, f étant la constante de couplage pseudo-vectorielle meson-nucléon, μ la masse des mésons, $\mathrm{R}(k)$ la fonction de source et $\omega = \sqrt{k^2 + \mu^2}$ l'énergie.

2. *La transformation homogène (ou rotation) de Bogoliubov.* — Les générateurs sont

$$\mathrm{T}^{(1)}(l, k) = -\frac{i}{2}\frac{1}{1+\delta_{k,0}}\{a(l, k)^* a(l, -k)^* + a(l, -k)\, a(l, k)\},$$

$$\mathrm{T}^{(2)}(l, k) = -\frac{1}{2}\frac{1}{1+\delta_{k,0}}\{a(l, k)^* a(l, -k)^* - a(l, -k)\, a(l, k)\},$$

$$\mathrm{T}^{(3)}(l, k) = \frac{1}{2}\frac{1}{1+\delta_{k,0}}\{1 + a(l, k)^* a(l, k) + a(l, -k)^* a(l, -k)\},$$

où

$$\delta_{k,0} = \begin{cases} 0 & \text{si } k \neq 0, \\ 1 & \text{si } k = 0. \end{cases}$$

Leurs propriétés importantes sont

$$[\mathrm{T}^{(i)}(l, k), \mathrm{T}^{(j)}(l, k')]_- = 0$$

pour $(i, j) = (1, 2, 3)$ si $l \neq l'$ ou $k \neq k'$;

$$[\mathrm{T}^{(i)}(l, k), \mathrm{T}^{(j)}(l, k)] = i\,\mathrm{T}^{(h)}(l, k)$$

pour i, j, h, permutation circulaire de (1, 2, 3).

Cette dernière propriété montre que la transformation unitaire U est donnée par

$$\mathrm{U}_1 = \exp\left\{\sum_{k,l}(2\theta^{(1)}(l, k)\,\mathrm{T}^{(1)}(l, k) + 2\theta^{(2)}(l, k)\,\mathrm{T}^{(2)}(l, k) + 2i\theta^{(3)}(l, k)\,\mathrm{T}^{(3)}(l, k))\right\},$$

où les $\theta^{(i)}(l, k)$ sont les « angles » de rotation. Nous donnons une seconde forme équivalente de U_1

$$\mathrm{U}_1 = \mathrm{S}^{(1,2)}.\mathrm{S}^{(3)},$$

où

$$\mathrm{S}^{(1,2)} = \exp\left\{\sum_{k,l}(2\theta^{(1)'}(l,k)\,\mathrm{T}^{(1)}(l, k) + 2\theta^{(2)'}(l, k)\right\},$$

$$\mathrm{S}^{(3)} = \exp\sum_{k,l} 2i\theta^{(3)'}(l, k)\,\mathrm{T}^{(3)}(l, k).$$

Les relations entre les coordonnées hyperboliques (θ, ψ, φ) du point $(\theta^{(1)}, \theta^{(2)}, \theta^{(3)})$ et des coordonnées cylindriques $(\theta', \varphi', \theta^{(3)'})$ du point $(\theta^{(1)'}, \theta^{(2)'}, \theta^{(3)'})$ sont données par

$$\mathrm{tg}\,\theta^{(3)'} = \mathrm{sh}\,\psi\,\mathrm{th}\,\theta; \qquad \varphi' - \theta^{(3)'} = \varphi + 2k\pi; \qquad \mathrm{sh}\,\theta' = \mathrm{ch}\,\psi\,\mathrm{sh}\,\theta.$$

Sous la seconde forme, nous voyons que $\theta^{(3)\prime}(l, k)$ correspond à une phase. Si nous faisons $\theta^{(3)}(l, k) = 0$, nous obtenons l'opérateur G_1 de Kamefuchi et Umezawa ([2]) au facteur $1/(1 + \delta_{k,0})$ près. Notons que l'étude de la rotation de Bogoliubov peut être faite ensemble pour les fermions et pour les bosons en considérant que, dans le cas des fermions, l'espace des paramètres forme un espace euclidien de métrique $+ + +$ et que, pour les bosons, l'espace des paramètres est un espace muni de la métrique $+ + -$.

3. *Transformation inhomogène de Bogoliubov.* — Elle est obtenue en faisant le produit de la translation et de la rotation. Nous pouvons montrer que les produits $U_2 U_1$ et $U_1 U_2$ sont équivalents. La transformation inhomogène dépend donc de quatre paramètres intéressants qui ne correspondent pas à des phases, deux paramètres de la translation et deux paramètres de la rotation.

Nous pouvons de même donner la forme la plus générale d'un hamiltonien pour qu'il soit diagonalisable par la transformation inhomogène de Bogoliubov.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) UMEZAWA, TAKAHASHI et KAMEFUCHI, *Ann. Physics* (sous presse).

(2) KAMEFUCHI et UMEZAWA, *N. C.*, 31, 1964, p. 429-446.

(3) OKABAYASHI, TANABE et YAMADA, avril 1964 (preprint).

(*Laboratoire de Physique théorique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

MAGNÉTISME. — *Traînage magnétique dans les métaux de transition ferromagnétiques irradiés aux électrons à* 22°K. Note (*) de Mme **Janine Verdone**, MM. **Pierre Peretto**, **Pierre Moser**, **Daniel Dautreppe** et **Jacques Verdier**, transmise par M. Louis Néel.

Le fer, le nickel et le cobalt ont été étudiés par traînage magnétique, après une irradiation aux électrons, à 22°K. Les résultats obtenus permettent d'attribuer le stade I de recuit de la résistivité à l'annihilation des paires proches, puis à l'annihilation sans corrélation des interstitiels dans les lacunes. Une étude de l'influence, assez complexe, des impuretés (fer dans nickel et nickel dans fer) est présentée.

Le fer, le nickel et le cobalt, irradiés aux neutrons à basse température, présentent des bandes de traînage magnétique de diffusion [(1), (2)] dont la disparition correspond aux différents stades de recuit observés en résistivité, en énergie stockée et en frottement interne [(3), (4), (5)]. Après une irradiation aux électrons (de 2,5 MeV) à 22°K, on observe, dans le fer et le nickel, les bandes indiquées respectivement sur les figures 1 et 2. Le cobalt, comme pour l'irradiation aux neutrons, présente une bande qu'il est difficile d'étudier en détail.

1. *Stade I* (*interstitiels*). — Dans les trois métaux étudiés, on retrouve, après irradiation aux électrons, la bande correspondant au stade I de recuit de résistivité [(6), (7)], comparable à celle que nous avons obtenue après irradiation aux neutrons. Les caractéristiques de cette bande sont résumées dans le tableau I.

Tableau I.

Caractéristiques de la bande I.

	T (°K).	E_r(eV).	ΔE_r(eV).	T_g(°K).	*n*.
Fer	108	0,25 ± 0,03	0,006	120	2
Nickel	55	0,15 ± 0,01	0,003	60	2
Cobalt	50	0,12 ± 0,03	–	50	–

T, température à laquelle est située la bande ; E_r, énergie de réorientation du défaut ; ΔE_r, largeur du spectre d'énergie ; T_g, température de demi-guérison de la bande ; *n*, ordre de la cinétique du recuit de la bande.

Il est raisonnable de penser que l'interstitiel est responsable de la bande I (défaut bien défini, cinétique de guérison d'ordre 2, importante libération d'énergie stockée) et qu'il disparaît principalement par annihilation sans corrélation dans les lacunes.

Il faut noter que la configuration de l'interstitiel dans le nickel ne peut être que l'« intersticialcy » (l'atome en interstitiel au centre du cube ne donnerait pas de traînage).

Le nombre de sauts de l'interstitiel, avant sa guérison, est de l'ordre de 300 pour le fer et le nickel alors que, dans une irradiation aux neutrons,

il était de l'ordre de 100 pour un nombre d'interstitiels identique dans les deux types d'irradiation. Ceci implique que les défauts sont répartis de façon plus homogène après une irradiation aux électrons qu'après une irradiation aux neutrons. Ces interstitiels sont formés par des processus de transfert d'atomes à longue distance (effet de « focalisation » ou de « canalisation »), car l'annihilation des interstitiels dans les lacunes a lieu sans corrélation.

2. *Stade des paires proches.* — A plus basse température il apparaît, après irradiation aux électrons, une bande qui n'avait pas été observée après irradiation aux neutrons dans les métaux de haute pureté [(1), (8)].

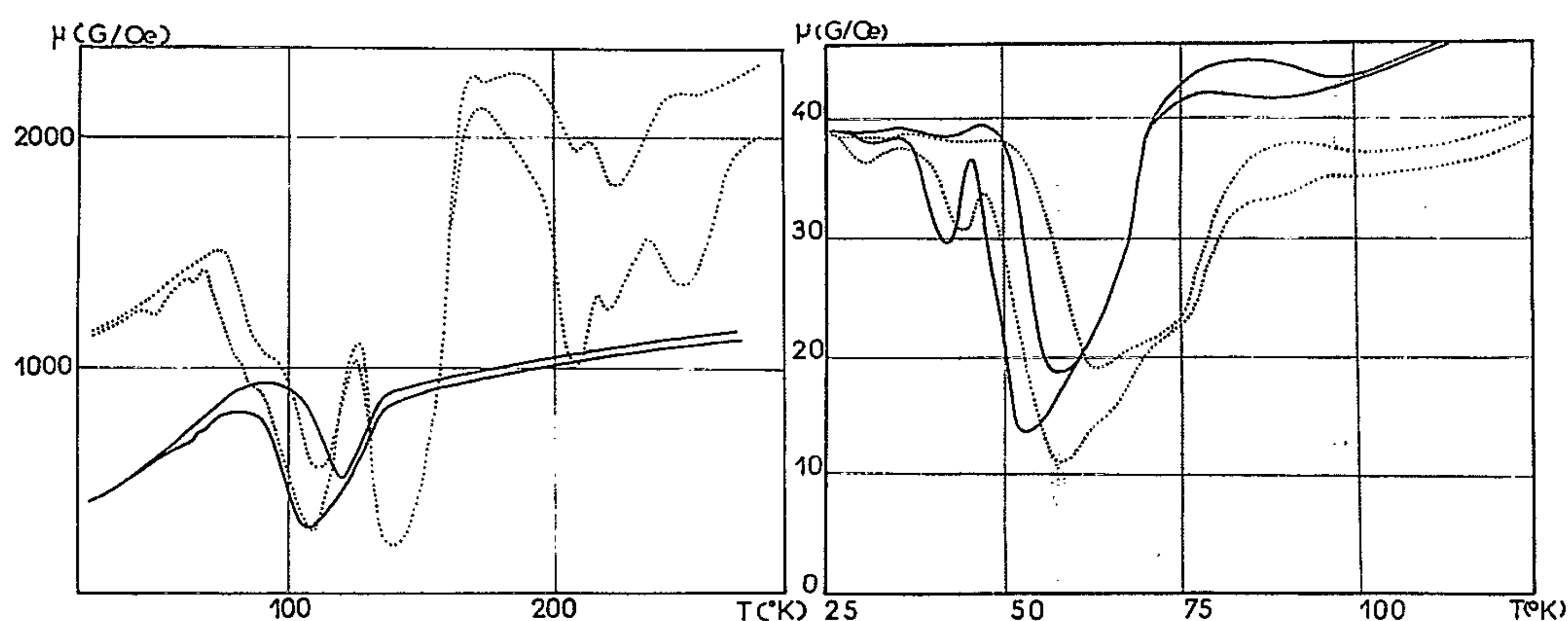


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Désaccommodation de la perméabilité du fer au cours d'une montée linéaire de température (0,4°/mn).
——— Perméabilité du fer pur pour des durées de stabilisation de 3 s (trait supérieur) et de 166 s (trait inférieur);
- - - - - Perméabilité de fer + 0,15 % de nickel pour les mêmes durées de stabilisation.

Fig. 2. — Désaccommodation de la perméabilité du nickel au cours d'une montée linéaire de température (0,4°/mn).
——— Nickel pur;
- - - - - Nickel + 0,3 % de fer.

Pour le nickel, elle est importante et située à 40°K. Le défaut correspondant est caractérisé par une énergie de réorientation de 0,13 eV; il est bien défini, sa cinétique de guérison est d'ordre 1 et sa disparition se situe dans le domaine de température du premier sous-stade de recuit de la résistivité (7). Ces caractéristiques conduisent à attribuer la responsabilité de cette bande aux paires proches « lacune-interstitiel ». Le nombre de sauts étant inférieur à 10 mais nettement supérieur à 1, l'interstitiel se réoriente plusieurs fois avant de se recombiner avec la lacune.

Pour le fer pur cette bande est très peu importante et se situe vers 65°K.

Le pourcentage des paires proches est faible par rapport au pourcentage des interstitiels et lacunes libres. Ceci montre l'importance des effets de focalisation et de canalisation dans l'irradiation électronique.

3. *Bandes dues à des défauts plus complexes.* — Dans le cas du fer, les bandes citées ci-dessus sont les seules qui apparaissent immédiatement après irradiation, mais d'autres se développent par traitement thermique. Ainsi, au cours d'un recuit isochrone, on remarque (*fig.* 3), parallèlement à la disparition de la bande I, le développement d'une bande située à 80°K, dont l'amplitude passe par un maximum après recuit à 135°K. Cette bande disparaît ensuite, tandis que se forme une nouvelle bande située à 105°K, présentant un maximum d'amplitude après recuit à 155°K. Ces phénomènes s'interprètent facilement en supposant l'existence d'un processus supplémentaire d'annihilation des interstitiels par formation de

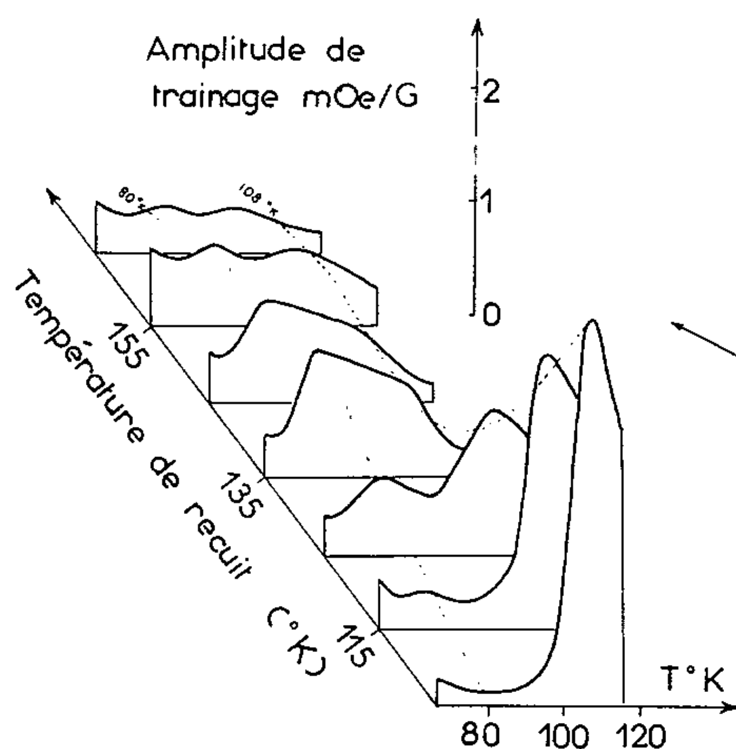


Fig. 3.

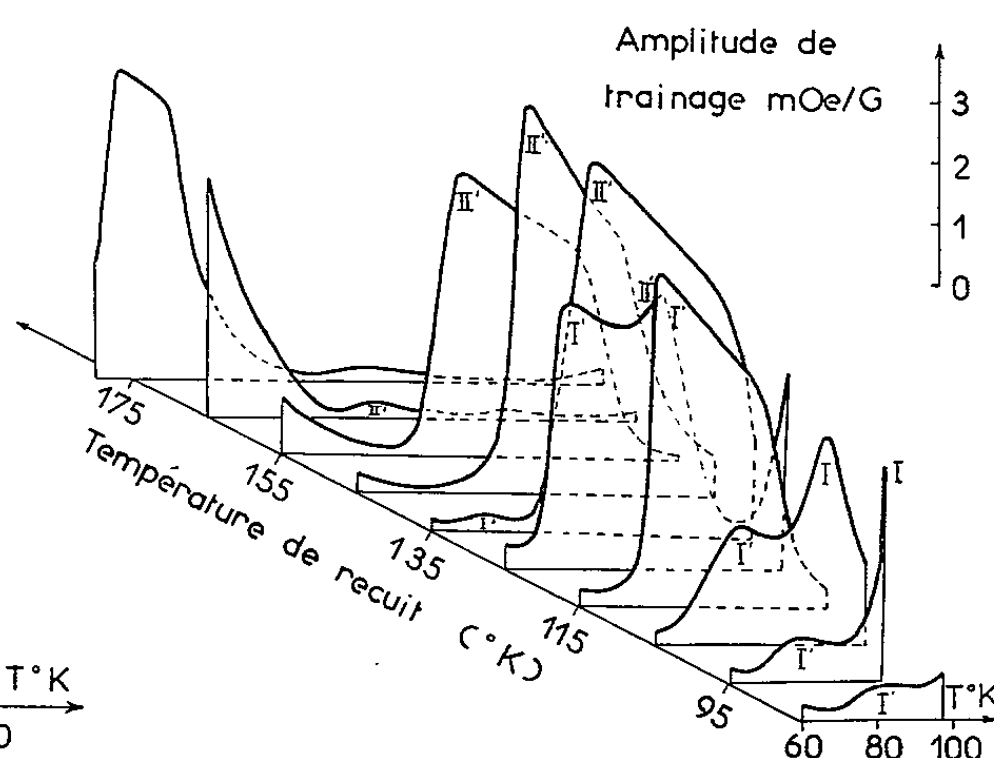


Fig. 4.

Fig. 3. — Fer pur. Variation de l'amplitude des bandes de traînage magnétique au cours de recuits isochrones (10°, 15 mn).

Fig. 4. — Fer + 0,15 % de nickel.
Variation de l'amplitude des bandes de traînage magnétique au cours de recuits isochrones (10°, 15 mn).

di-interstitiels et d'associations plus complexes, éventuellement avec des impuretés. En outre, on retrouve, à plus haute température, les bandes III, IV et V (¹).

Dans le cas du nickel, on trouve immédiatement après une irradiation aux électrons de 2,5 MeV, en plus des bandes précédemment décrites, une bande I *b* (65°K) et une bande II (90°K). Si les électrons ont une énergie de 1,2 MeV, la bande I *b* apparaît seule. Quelle que soit l'énergie des électrons, on n'observe pas de bande III (²).

4. *Bandes supplémentaires obtenues par introduction d'impuretés.* — Si le fer contient des impuretés, les phénomènes deviennent beaucoup plus complexes (*fig.* 1). Ainsi, avec du fer contenant 0,15 % de nickel, on obtient, immédiatement après irradiation, au cours d'une élévation linéaire de la température, en plus des bandes précitées, quatre bandes : une à 90°K, une à 145°K, très profonde, une à 215°K dans la zone de tempé-

rature de la bande III et une vers 255°K. Au cours de recuits isochrones, ces bandes disparaissent tandis que d'autres apparaissent, comme le montre la figure 4.

Les phénomènes observés présentent quelques analogies avec ceux obtenus après irradiation aux neutrons d'échantillons semblables [8].

Dans le nickel pollué en fer (0,3 %) les modifications ne sont pas aussi importantes (*fig.* 2); on observe une bande supplémentaire vers 65°K qui s'approfondit lorsque la bande I disparaît et qu'on peut attribuer aux interstitiels piégés. De plus, on trouve une petite bande à 30°K, ainsi qu'une bande III.

Conclusion. — Les résultats expérimentaux et leurs interprétations ci-dessus semblent cohérents avec le modèle présenté précédemment [1], tout au moins en ce qui concerne l'attribution du stade I à l'interstitiel éloigné de sa lacune mère et l'explication des stades qui s'y rattachent (paires-proches, di-interstitiels et interstitiels piégés).

Le traînage magnétique observé par A. Seeger et coll. [9] sur le nickel irradié aux neutrons à température ambiante, dont l'amplitude est cent fois plus faible que celle de la bande I observée ici, ne saurait donc être attribué au « dumb-bell » comme l'ont proposé ces auteurs.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) P. Moser et D. Dautreppe, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 516.
(2) P. Peretto, P. Moser et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 499.
(3) Mme C. Minier-Cassayre et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2368.
(4) E. Bonjour et P. Moser, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1256.
(5) D. Dautreppe, V. Hivert, P. Moser et A. Salvi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4539.
(6) R. M. Walker, *Proceedings of the international school of physics « Enrico Fermi »*, 1962, p. 594.
(7) Mme C. Minier-Cassayre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2163.
(8) P. Vigier, V. Hivert, P. Moser et E. Bonjour, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3359.
(9) A. Seeger, H. Kronmüller, P. Schiller et H. Jäger, *Proceedings of the international school of physics « Enrico Fermi »*, 1962, p. 809.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DES GAZ IONISÉS. — *Variations apparentes de la température électronique dans une flamme.* Note (*) de MM. **Jean Debiesse**, **Siegfried Klein** et **Pierre Kraus**, présentée par M. René Lucas.

La détermination de la température électronique d'une flamme à l'aide d'une sonde double conduit à des résultats semblant remettre en cause le domaine de validité des théories admises jusqu'ici. Celles-ci ne semblent plus valables, soit lorsque la température de la sonde double est inférieure à 100°C, soit lorsqu'on injecte un gaz électronégatif sur l'une des sondes.

Le dispositif expérimental comporte deux sondes avec une circulation d'eau interne. Ces sondes sont reliées à deux récipients d'eau. La température de cette eau peut être adaptée à volonté. Deux thermocouples reliés aux sondes de mesures permettent de contrôler à quelques degrés centigrade près, leur température lorsqu'elles sont en contact avec la flamme.

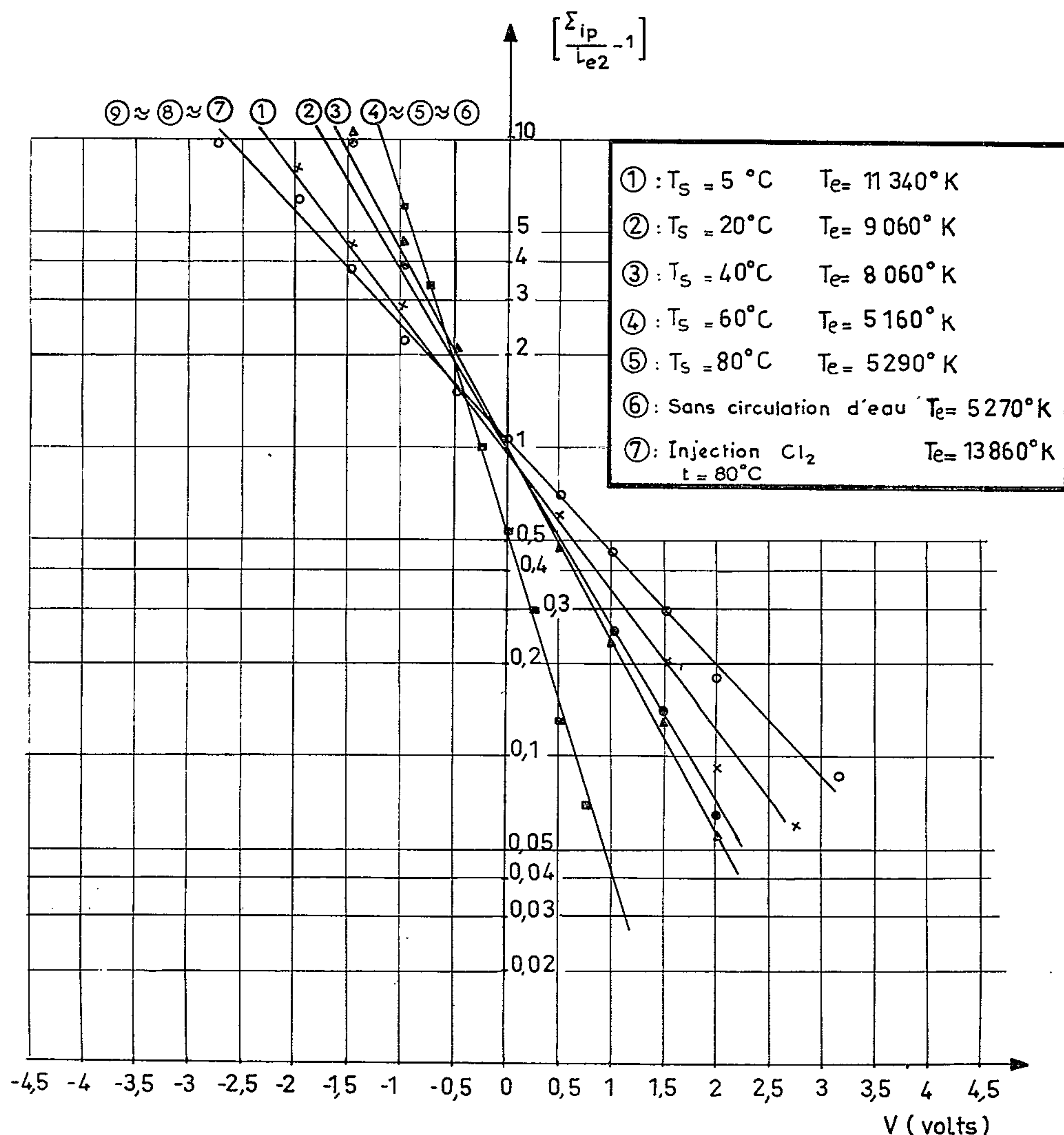


Fig. 1.

La température électronique des sondes a été modifiée entre 5 et 400°C. Pour calculer la température électronique, nous nous sommes basés sur les travaux de MM. E. O. Johnson et L. Malter (1) qui utilisent l'expression suivante :

$$\mathrm{Te} = 11\,600 \frac{\sigma}{(\sigma+1)^2} \left[\Sigma_{ip} \frac{dV_d}{di_d} \right]_{V_d=0},$$

Te, température électronique (en °K);
$\sigma = [(\Sigma_{ip}/i_{e2}) - 1]_{V_d=0}$;
$\Sigma_{ip} = i_{p1} + i_{p2}$ (i_p, courant de saturation ionique);
i_{e2}, courant électronique pour une des sondes;
V_d, tension en volts appliquée aux sondes;
i_d, courant correspondant à la tension V_d.

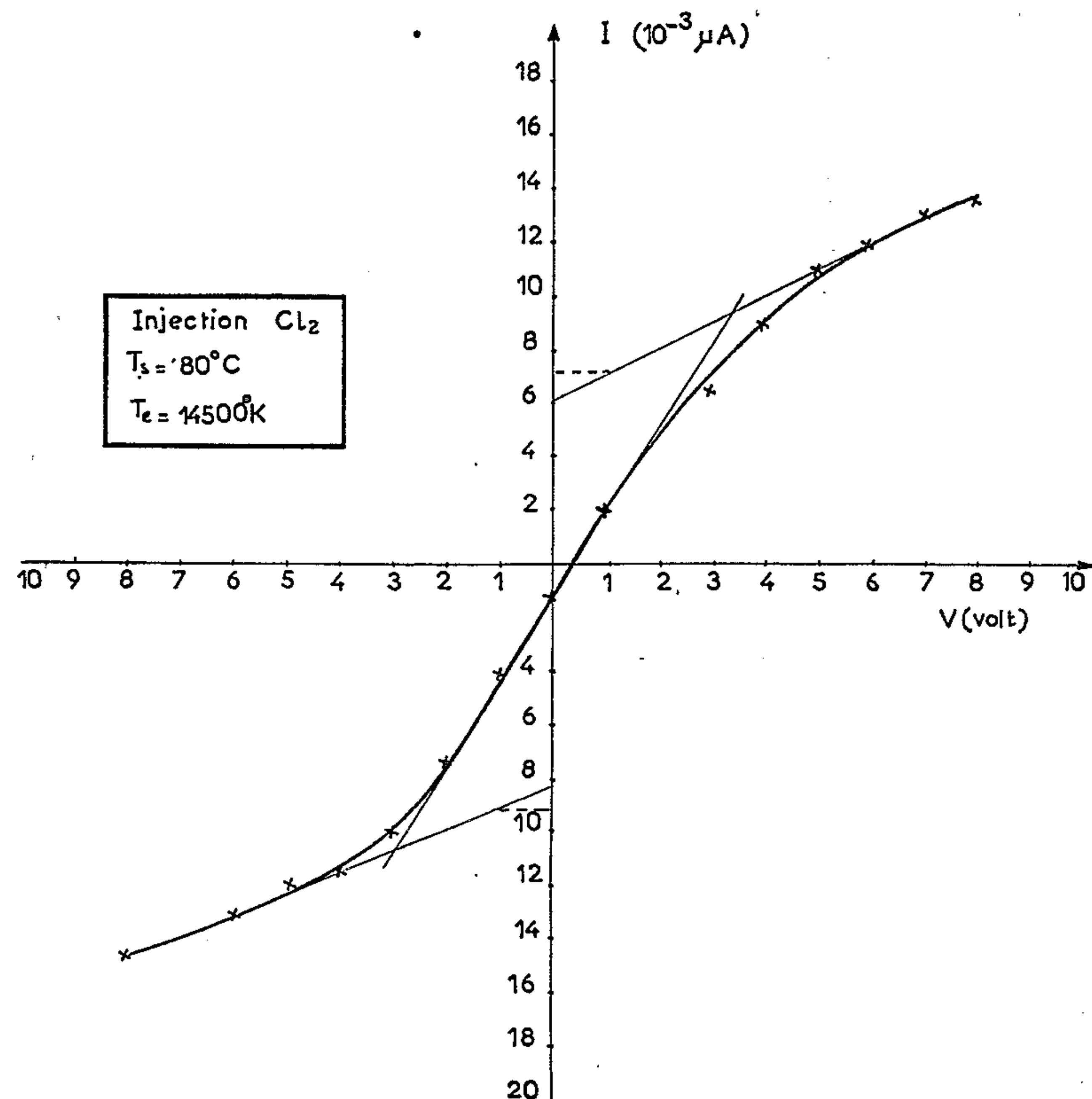


Fig. 2.

La figure 1 donne les tracés semi-logarithmiques obtenus (1, 2, 3, 4, 5, 6 sans injection de Cl_2 et 7, 8, 9 avec injection de Cl_2.) Sont portés en ordonnées $[(\Sigma_{ip}/i_{e2}) - 1]$, en abscisses les tensions en volts. Les températures électroniques apparentes, déduites de ces mesures sont données sur la même figure et dans le tableau suivant :

Températures des sondes (°C)..........	5	20	40	60	80	150
Températures électroniques (°K).......	11 850	9 450	8 325	5 650	5 600	5 270

Ainsi, les électrons semblent d'autant plus « chauds » que la température de la double sonde est plus basse. Ceci est un résultat difficilement compatible avec une réalité physique.

Ces résultats obtenus avec des sondes à basse température sont à rapprocher de ceux de publications récentes [(2), (3), (4)], où nous avions démontré l'influence et de la température des électrodes et de l'injection d'un gaz électronégatif.

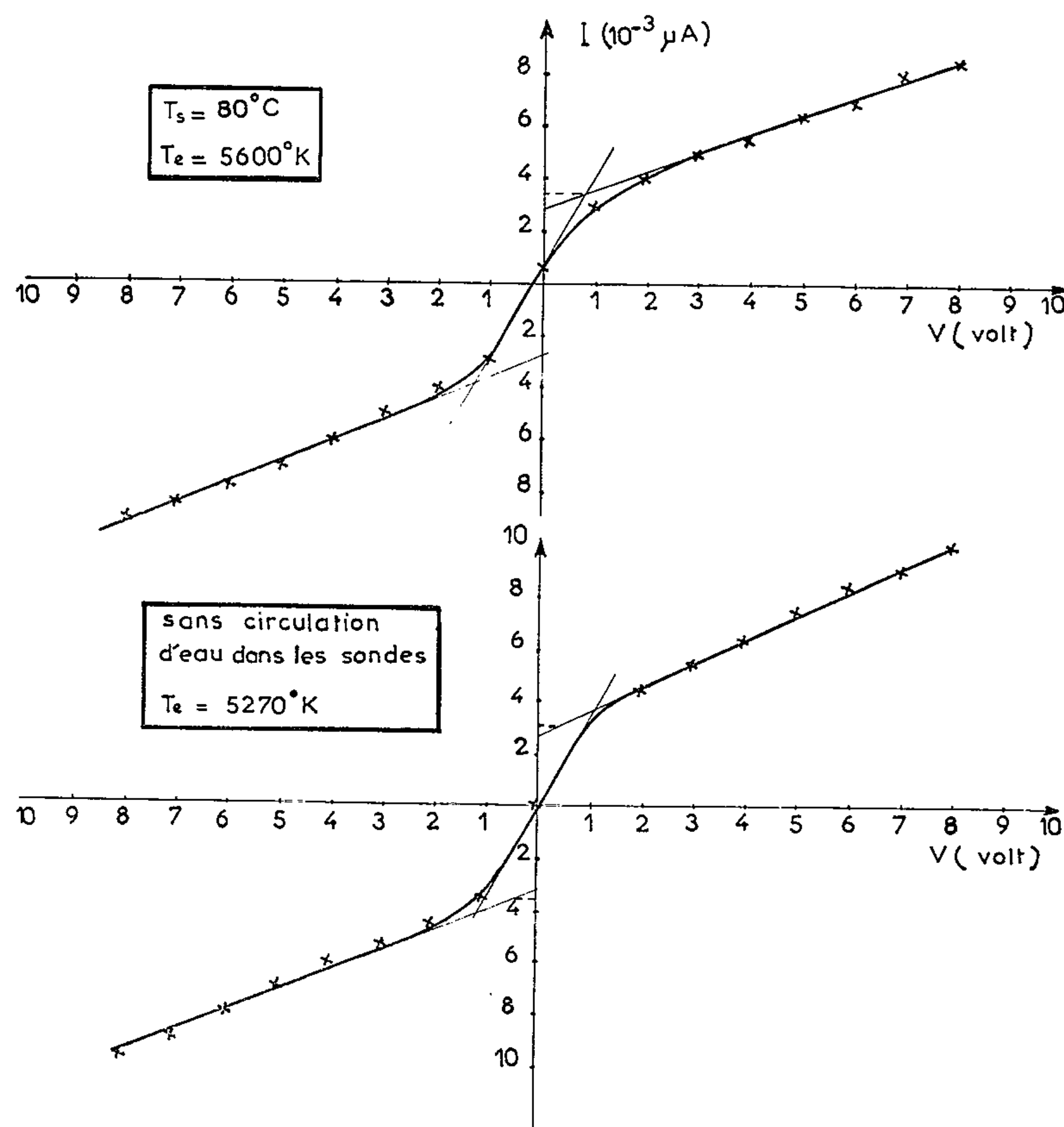


Fig. 3.

Dans les deux cas, l'électrode refroidie ou insuflée en gaz électronégatif, devenait positive par rapport à l'autre. Nous avions interprêté ces résultats en admettant la fixation des électrons de la flamme, soit sur l'oxygène plus abondant près de l'électrode froide, soit sur le gaz électronégatif injecté. Dans les deux cas : l'électrode ainsi traitée perdait en partie, ou en totalité, sa gaine d'électrons négatifs.

Par suite, reprenant le dispositif des deux sondes, nous avons alors injecté du chlore et déterminé la température électronique en fonction de la température des sondes; les résultats ont été les suivants :

Températures des sondes (°C)............	60	80	150
Températures électroniques (°K).........	15 000	14 500	14 000

Ces résultats sont en bon accord avec l'hypothèse de la formation d'ions négatifs.

Nous montrons encore à titre indicatif sur la figure 2 un tracé tension-courant obtenu dans une flamme avec injection de Cl_2 et sur la figure 3 deux tracés sans injection de Cl_2.

La figure 4 reflète la courbe obtenue pour des variations de température des sondes entre 5 et 400°C (1, 2, 3, 4, 5, 6 sans injection de Cl_2 et 7, 8, 9 avec injection de Cl_2.)

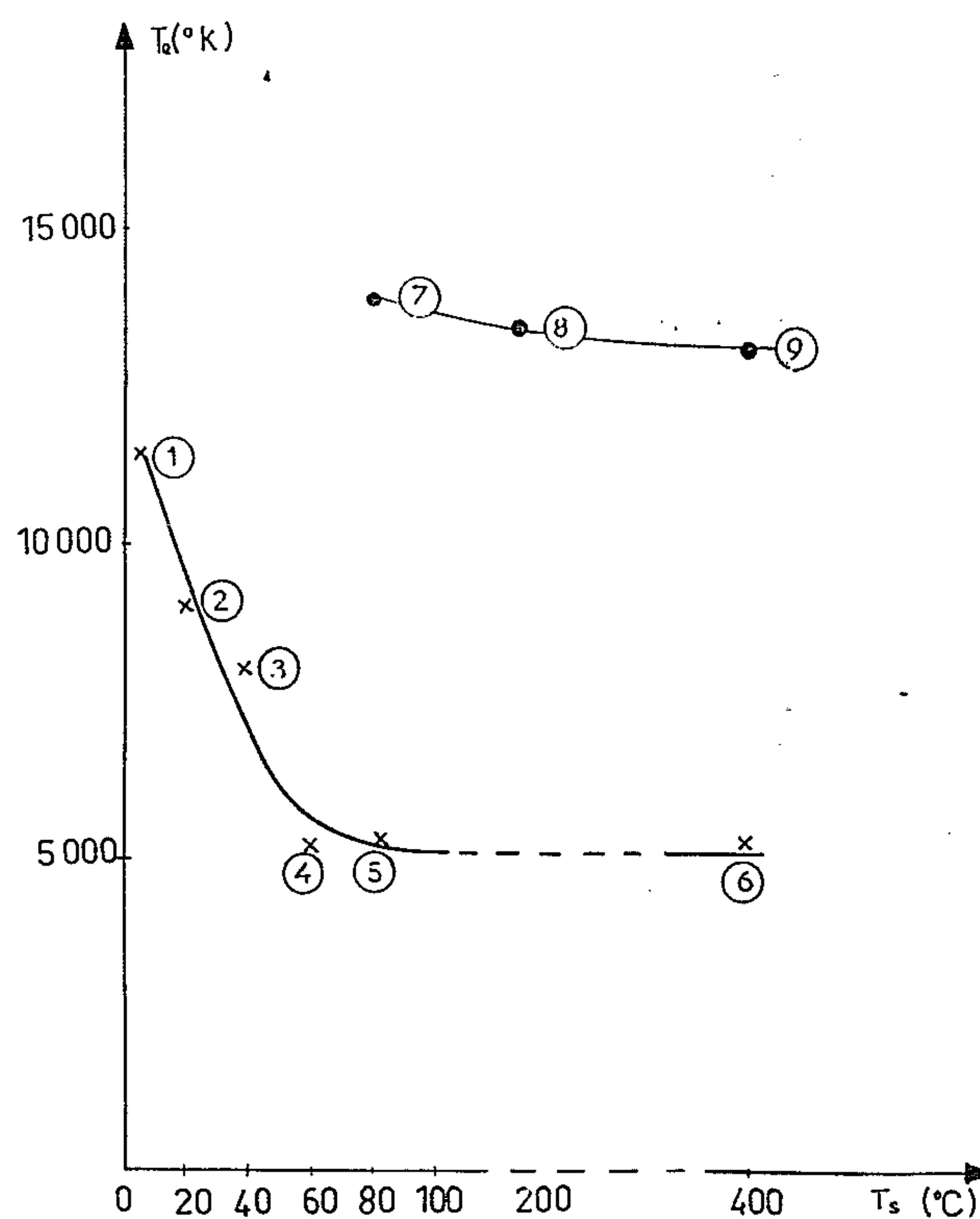


Fig. 4.

Conclusions. — Si les formules théoriques de calcul de la température électronique d'une flamme sont valables dans les conditions normales avec des sondes à plus de 100°C, par contre, soit lorsqu'on injecte un gaz électronégatif sur l'une des sondes, soit avec des sondes au-dessous de cette température de 100°C, ces formules *ne sont plus acceptables.* Il y a lieu d'en établir de nouvelles, en tenant compte de la capture des électrons et de la formation d'ions négatifs.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) E. O. Johnson et L. Malter, *Phys. Rev.*, 80, n° 1, 1950, p. 62.

(2) R. Ahrabi et S. Klein, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3228.

(3) J. Debiesse et S. Klein, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3470.

(4) J. Debiesse, S. Klein et P. Kraus, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 465.

(*Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, Saclay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur les propriétés d'un convertisseur mono-triphasé utilisant des transformateurs à champ tournant.* Note (*) de MM. **Bernard Escaut** et **Bernard Trannoy**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude théorique et expérimentale des caractéristiques de deux transformateurs à champ tournant fonctionnant en convertisseur mono-triphasé.

Dans une Note précédente [1] l'un de nous a signalé que deux transformateurs à champ tournant couplés en parallèle pouvaient être utilisés comme convertisseur mono-triphasé. Dans la présente Note nous nous proposons de développer l'étude théorique et expérimentale de ce dispositif.

Les deux transformateurs utilisés sont deux régulateurs d'induction de 10 kVA, primaire triphasé en étoile, secondaire triphasé dont on n'utilise que deux phases branchées sur des capacités variables (*fig.* 1).

Désignons par $\overline{Y} = Y(\cos\beta - j\sin\beta)$ l'admittance par phase de la charge triphasée équilibrée; 3 A l'admittance secondaire ramenée à une phase du primaire, et $y = 1/\mathcal{L}\omega$ l'admittance cyclique du primaire.

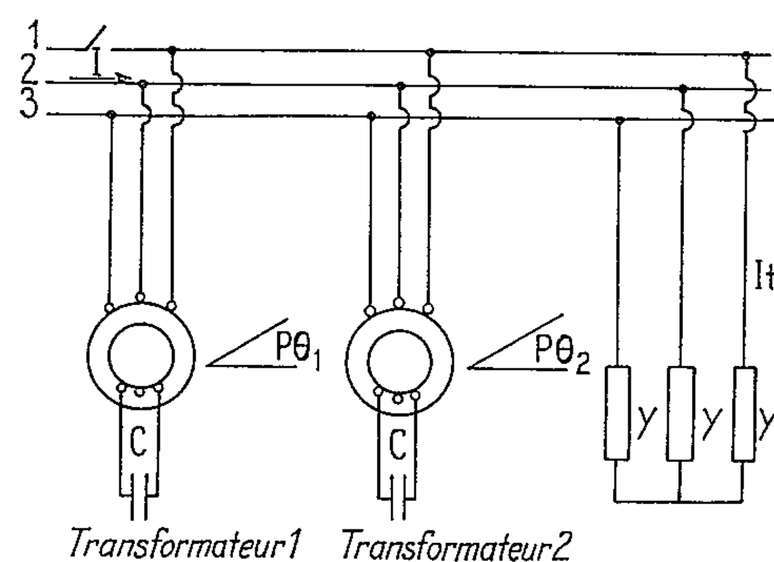


Fig. 1.

Le dispositif étant alimenté sous la tension monophasée U, l'équilibrage des tensions triphasées aux bornes de la charge est réalisé pour certaines positions θ_1 et θ_2 des secondaires telles que

$$-A(\sin 2p\theta_1 + \sin 2p\theta_2) + Y\cos\beta = 0,$$
$$-2y - 2A - A(\cos 2p\theta_1 + \cos 2p\theta_2) - Y\sin\beta = 0.$$

Dans ces conditions, l'expression donnant le courant I absorbé par les deux transformateurs prend la forme

$$(1) \qquad I = U[2(y + A) + Y\sin\beta + jY\cos\beta],$$

soit pour le carré du module

$$I^2 = U^2[Y^2 + 4(y + A)^2 + 4Y(y + A)\sin\beta].$$

Nous avons effectué la vérification de la relation (1) pour une charge triphasée résistive, puis pour une charge triphasée inductive à $\cos\varphi = 0{,}8$ Ar et ceci pour trois valeurs des capacités secondaires. Les résultats correspondants sont résumés par les courbes des figures 2 et 3.

Nous avons étudié les variations du facteur de puissance monophasé $\cos\varphi$ et du rendement η en fonction du courant triphasé I_t dans le cas d'une charge résistive (*fig.* 4).

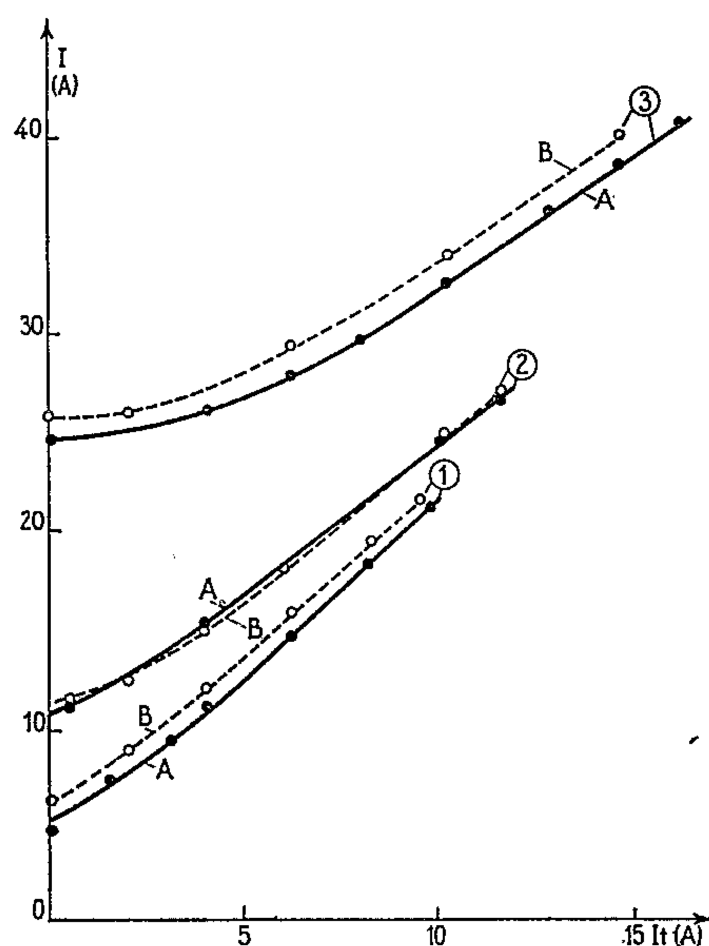


Fig. 2.

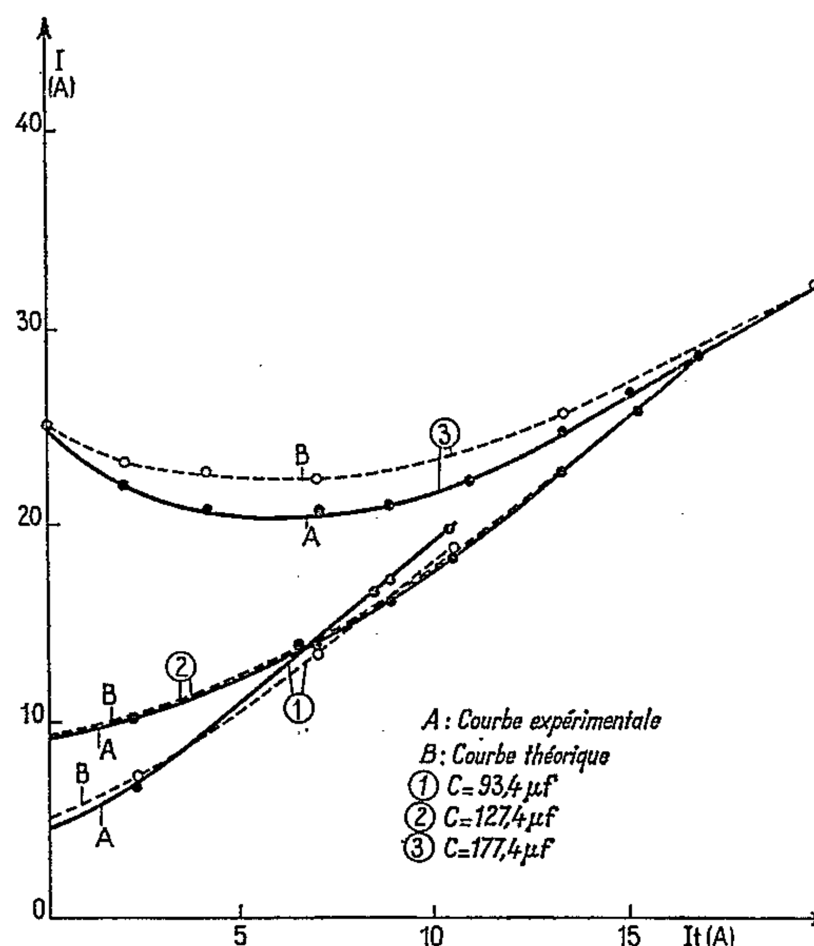


Fig. 3.

Ces études nous ont permis de mettre en évidence les résultats suivants :

— Pour une valeur des capacités secondaires donnée, il existe une valeur nominale du courant triphasé $I_{t(M)}$ au-dessus de laquelle il est impossible d'obtenir trois tensions triphasées équilibrées. $I_{t(M)}$ croît lorsque la capacité augmente.

— Le dispositif présente l'intérêt de fournir de la puissance réactive au réseau monophasé et ceci, d'autant plus, que les capacités secondaires sont importantes. Nous pourrons donc choisir la valeur de ces dernières pour régler le facteur de puissance à une valeur déterminée. L'équilibrage des tensions s'effectuera en disposant convenablement les deux rotors.

Pour un seul transformateur à champ tournant l'équilibrage des tensions est réalisé lorsque les relations suivantes sont vérifiées :

$$A \sin 2p\theta = Y \cos\beta,$$
$$A \cos 2p\theta = -y - A - Y \sin\beta,$$

c'est-à-dire pour

$$\operatorname{tg} p\theta = \frac{-Y\cos\beta}{y + Y\sin\beta} \quad \text{et} \quad A = -\frac{1}{2}\,\frac{Y^2 + y^2 + 2yY\sin\beta}{y + Y\sin\beta}.$$

L'expression du courant monophasé absorbé s'écrit alors

(2) $$I = U[y + A + Y\sin\beta + jY\cos\beta],$$

soit pour le carré du module

$$I^2 = U^2[(y + A)^2 + Y^2 + 2(y + A)\, Y \sin\beta].$$

La vérification de la relation (2) montre une bonne concordance des résultats théoriques et expérimentaux (*fig.* 5).

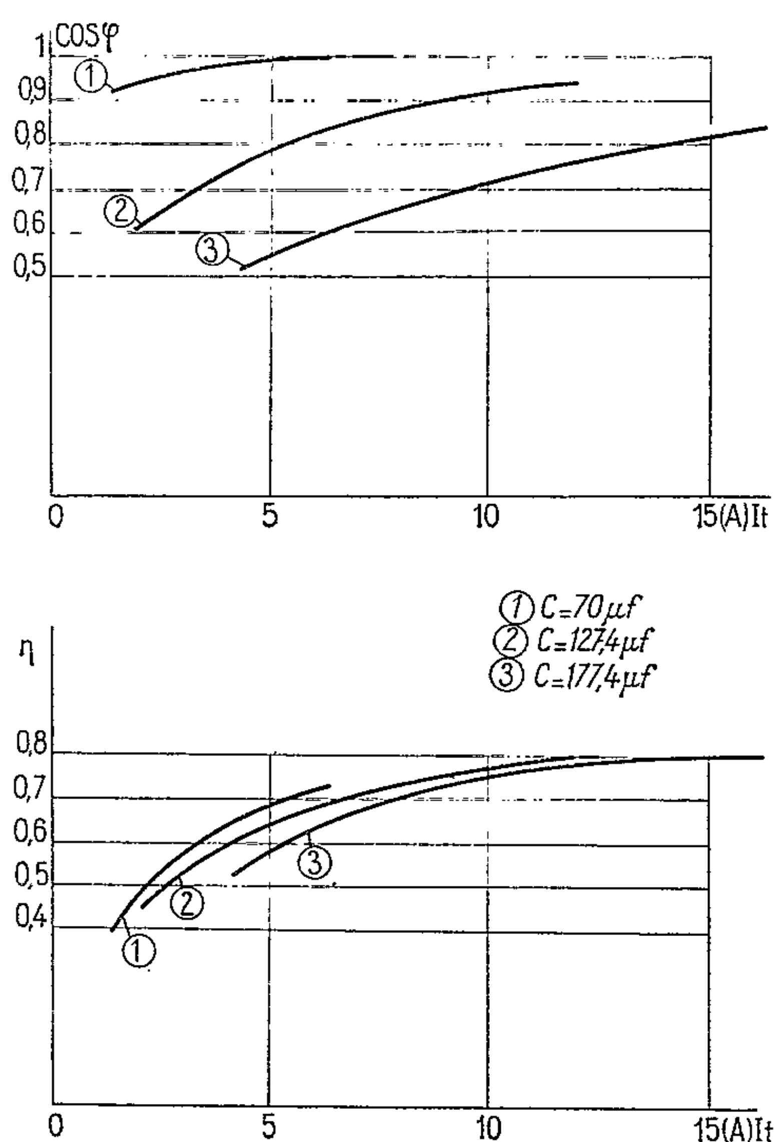


Fig. 4.

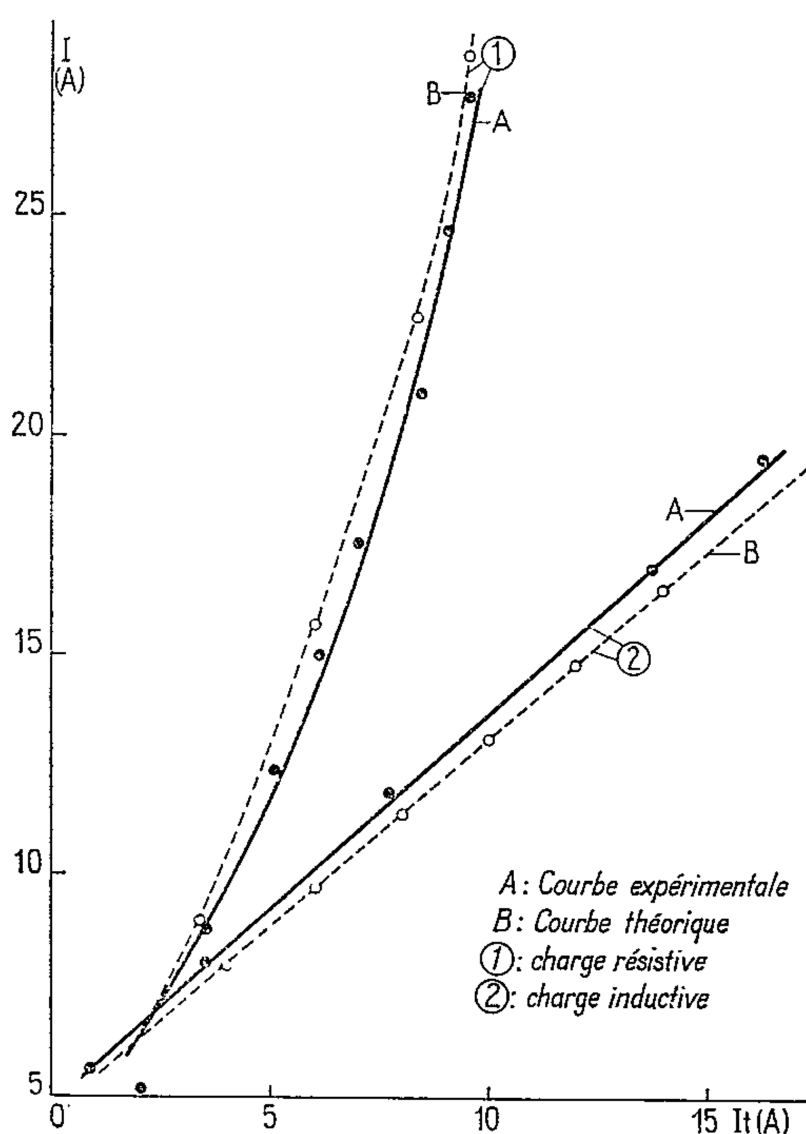


Fig. 5.

Remarquons cependant que, dans le cas d'un seul transformateur, il est nécessaire de modifier à la fois les valeurs de la position du rotor et de la capacité secondaire pour obtenir l'équilibrage des tensions aux bornes de la charge. Il n'est donc plus possible de régler la valeur du facteur de puissance. Néanmoins pour des fortes valeurs de la capacité, le dispositif est susceptible de fournir de l'énergie réactive.

Le dispositif utilisant deux transformateurs à champ tournant est donc plus intéressant puisqu'il permet d'obtenir :

— d'une part, un équilibrage commode des tensions triphasées en réglant la position des deux secondaires;

— d'autre part, le contrôle de l'injection de la puissance réactive sur le réseau monophasé en choisissant convenablement la valeur des capacités secondaires.

(*) Séance du 29 mars 1965.

(1) Teissié-Solier et Trannoy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 319.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

OPTIQUE APPLIQUÉE. — *Problèmes d'échantillonnage dans la mesure des spectres de granularité photographique.* Note (*) de M. **Philippe Baudry**, présentée par M. Alfred Kastler.

On évalue l'erreur d'estimation statistique commise lorsqu'on mesure un spectre de granularité à partir d'un échantillon de film de dimensions limitées. Des formules sont données pour deux types différents de méthodes de mesure.

Il est généralement admis que la transparence d'un cliché photographique uniformément exposé et développé peut être assimilée à un processus aléatoire à deux dimensions, stationnaire, isotope et ergodique. Dans l'étude de la granularité photographique les grandeurs statistiques utilisées sont : l'écart quadratique moyen $\sigma(\mathrm{T})$ de la transparence $\mathrm{T}(x, y)$ par rapport à sa valeur moyenne $\overline{\mathrm{T}}$; l'autocorrélation

$$\mathrm{C}(k, k') = \overline{\mathrm{T}(x, y)\,\mathrm{T}(x-k, y-k')}$$

et le spectre de puissance $\mathrm{S}(\nu, \mu)$, transformée de Fourier de $\mathrm{C}(k, k')$ [1]. Le spectre de puissance peut se mesurer, soit par analyse harmonique optique [[2], [3], [4]], soit par des méthodes microdensitométriques [[5], [6], [7], [8]].

Pour connaître parfaitement par des moyens expérimentaux le spectre de puissance d'un tel processus, il faudrait un échantillon de film de dimension illimitée; plusieurs échantillons limités donnent des résultats dispersés. Dans toute estimation de grandeurs statistiques s'introduit une erreur d'échantillonnage.

La méthode employée ici procède en trois étapes : étude de l'estimation d'une valeur moyenne, puis d'une valeur quadratique moyenne, enfin d'un spectre de puissance. Soit $\bar{f}_{\mathrm{X}}$ l'estimation faite sur un intervalle de longueur X de la fonction $f(x)$ [9] :

$$\bar{f}_{\mathrm{X}} = \frac{1}{\mathrm{X}} \int_{-\frac{\mathrm{X}}{2}}^{\frac{\mathrm{X}}{2}} f(x)\, dx.$$

L'erreur d'échantillonnage sur cette estimation $\bar{f}_{\mathrm{X}}$ est donnée par la formule suivante, classique en théorie du filtrage linéaire :

$$\sigma^2(\bar{f}_{\mathrm{X}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{C}(k)\, \gamma(k)\, dk = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\nu)\, [g(\nu)]^2\, d\nu,$$

où $\mathrm{C}(k)$ et $s(\nu)$ sont respectivement l'autocorrélation et le spectre de puissance de la fonction centrée $f(x) - \bar{f}$, $g(x)$ est la fonction « créneau » égale à $1/\mathrm{X}$ si $|x| < \mathrm{X}/2$ et à 0 si $|x| > \mathrm{X}/2$, $\gamma(k)$ est le produit de convo-

lution de la fonction $g(x)$ par elle-même et $G(\nu)$ est la transformée de Fourier de $g(x)$.

Pour l'estimation $\bar{f}_X^2$ de la valeur quadratique moyenne d'une fonction $f(x)$ dont nous supposerons que la valeur moyenne $\bar{f}$ est nulle, on utilise le résultat suivant [(10), (11)] : pour un processus gaussien $f(x)$ de valeur moyenne nulle, l'autocorrélation de $f^2(x)$ est $\sigma^4(x) + 2C^2(k)$. Si nous supposons, ce qui est justifié en fait, que $f(x)$ ne diffère pas trop d'un processus gaussien, nous obtenons donc

$$\sigma^2(\bar{f}^2) = 2\int_{-\infty}^{+\infty} C^2(k)\,\gamma(k)\,dk = 2\int_{-\infty}^{+\infty} (s \star s)(\nu)\,|G(\nu)|^2\,d\nu.$$

Pour l'estimation d'un spectre de puissance, on peut considérer qu'on fait un filtrage du type passe-bande et ensuite l'estimation de la valeur quadratique moyenne d'une fonction de valeur moyenne nulle. Du résultat précédent on déduit la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{BX}},$$

où ε est l'erreur quadratique moyenne relative, c'est-à-dire l'erreur quadratique moyenne divisée par l'espérance mathématique de la quantité mesurée, X est la longueur de l'échantillon, B est la « largeur de bande équivalente » (12) du système d'analyse en fréquences, donnée par la formule

$$B = \frac{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\nu)\,d\nu\right]^2}{2\int_{-\infty}^{+\infty} [\varphi(\nu)]^2\,d\nu},$$

$\varphi(\nu)$ étant la réponse en fréquences du système d'analyse.

L'erreur d'échantillonnage est d'autant plus petite que la dimension de l'échantillon et la bande passante du système d'analyse sont plus grandes. Mais, si avec un échantillon de plus grande dimension le résultat est toujours meilleur, on ne peut pas augmenter la bande passante sans altérer la résolution du système. Avec une haute résolution l'erreur d'échantillonnage est grande; avec une faible résolution elle est petite mais le spectre est déformé : une autre cause d'erreur apparaît ainsi. Ces deux types d'erreur correspondent à la limitation physique de l'information extraite des mesures; pour une dimension donnée de l'échantillon, il y a un compromis à réaliser pour trouver le filtre optimal donnant une résolution suffisante ainsi que des erreurs d'échantillonnage acceptables.

Dans l'appareil appelé « granularomètre » l'exploration microdensitométrique se fait suivant une circonférence de grand diamètre; le résultat est peu différent de celui obtenu avec une droite et l'on peut admettre que la fonction étudiée est la transparence $T(x, y_0)$ ou $T(x)$. Le récepteur

photoélectrique donne à partir de $T(x)$ un courant électrique modulé $I(t)$ dont on fait l'analyse en fréquences par des moyens électroniques. Dans le cas d'un filtre électronique, la fonction $\varphi(\nu)$ est le gain en puissance et la bande passante équivalente est sensiblement égale à la bande passante à 6 dB. Nous avons donc la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{B\theta}} = \sqrt{\frac{v}{2\pi BR}},$$

où B est la largeur de bande passante de 6 dB du filtre électronique, θ la durée d'un tour dans la rotation de l'échantillon, v la vitesse linéaire d'exploration et R le rayon de la circonférence explorée.

Dans le cas où l'on fait la moyenne entre les résultats obtenus avec n circonférences de même diamètre et dont les centres sont suffisamment éloignés, on a n échantillons indépendants et la formule devient

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{n B\theta}} = \sqrt{\frac{v}{2\pi n BR}}.$$

Dans l'analyse harmonique optique, on étudie la fonction aléatoire $T(x, y)$. La méthode de calcul exposée précédemment se généralise au cas d'un processus isotrope à deux dimensions, on obtient une formule analogue :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{BS}}, \qquad \text{avec} \quad B = \frac{\left[\iint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\nu, \mu)\, d\nu\, d\mu\right]^2}{\iint_{-\infty}^{+\infty} [\varphi(\nu, \mu)]^2\, d\nu\, d\mu},$$

S est ici la surface utile de l'échantillon et l'on démontre que $B = (9/2)(s/\lambda^2 F^2)$, où F est la distance focale de la deuxième lentille de l'analyseur harmonique et s la surface des diaphragmes d'éclairage et d'observation supposés identiques. Nous avons donc finalement

$$\varepsilon = \frac{F\lambda}{3}\sqrt{\frac{2}{Ss}}.$$

Cette étude sur l'échantillonnage permet enfin une application de la théorie des distributions ([13]) à la définition mathématique du spectre de puissance. Comme l'a montré L.-L. Doob, l'expression

$$F_X(\nu) = \frac{1}{X}\left[\int_{-\frac{X}{2}}^{\frac{X}{2}} f(x)\, e^{-2i\pi\nu x}\, dx\right]^2$$

ne tend pas vers une limite si $X \to \infty$. Mais, si $\varphi(\nu)$ est la réponse en fréquences d'un système de filtrage, le produit scalaire $\langle F_X, \varphi \rangle$ a une limite qui est $\langle F, \varphi \rangle$, F étant le spectre de puissance de $f(x)$. Il y a ici convergence parce que, si B est constant et si X tend vers l'infini, $1/\sqrt{BX} \to 0$. Donc, si l'expression $F_X(\nu)$ n'a pas de limite au sens ordinaire des fonctions, elle converge vers $F(\nu)$ au sens moins strict des distributions.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) R. Clark-Jones, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 799.
(2) J. Caultier du Marache, *Cah. Phys.*, 6, n° 39, 1952, p. 5; n° 40, 1952, p. 29.
(3) P. Croce et M. Marquet, *Optica Acta*, 2, 1955, p. 107.
(4) R. Desprez et J. Pollet, *Étude de l'image photographique par analyse harmonique optique* (*Congrès sur la Reprographie*, Cologne, Octobre 1963); *Sc. Ind. Phot.*, 35, 1964, p. 113.
(5) H. J. Zweig, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 805 et 812; 49, 1959, p. 238.
(6) R. Debot, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 20, 1951, p. 515.
(7) M. Savelli, *Thèse*, Faculté des Sciences d'Alger, 1958.
(8) L. A. Jones, G. C. Higgins, K. F. Stultz et H. F. Hoesterey, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 312.
(9) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires.*, Masson, Paris, 1953, p. 113.
(10) W. B. Davenport et W. L. Root, *An Introduction to Random Signals and Noise*, Mc. Graw-Hill, 1958.
(11) A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson, Paris, 1961, p. 64.
(12) R. B. Blackman et J. W. Tukey, *The Measurement of Power Spectra*, Dover Publications, 1959.
(13) J. L. Doob, *Stochastic Processes*, Wiley, New York, 1953, p. 497 et 531.
(14) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Masson, Paris, 1957.

(*Laboratoires de Recherches, Société Kodak-Pathé,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la résonance stochastique. Exemple d'un processus résonnant.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Équivalence des conditions de symétrie et de bilan détaillé. Potentiels connexe et non connexe. Illustration du phénomène de résonance stochastique à l'aide d'un modèle résonnant particulier.

On se propose d'illustrer le phénomène de résonance stochastique envisagé dans deux Notes récentes [(1), (2)]; à cet effet on imposera des conditions particulières au modèle précédemment utilisé, et l'on effectuera le calcul complet pour le système ainsi défini. On rappelle que la résonance stochastique apparaît lorsqu'un cycle de transformation spontané (se produisant ici sous l'influence de l'agitation thermique) est parcouru préférentiellement dans un sens. C'est ainsi que, pour être résonnant, un processus $\Pi_{\pm 1}$ doit être nécessairement fermé et dissymétrique, cette dernière condition s'exprimant avec les notations antérieures, par l'inégalité

$$(1) \qquad \prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j,\,j+1} \neq \prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j+1,\,j},$$

où les $q_{j,\,j+1}$ et $q_{j+1,\,j}$ sont les éléments non diagonaux de la matrice $\mathbf{Q}$, c'est-à-dire les probabilités de transition; les états possibles du système sont au nombre de ν.

1. *Remarque préliminaire.* — La théorie est fondée sur le fait que le spectre ultrasonore d'un milieu contenant un grand nombre de systèmes S tous semblables est identique à la densité spectrale de la fonction aléatoire U (t) qui représente, en l'absence de champ, l'état de l'un des systèmes S au cours du temps. Cette identité, reconnue dans la Note (1), était rendue plausible en partant de la décomposition spectrale de la fonction U (t); pour un système markovien à deux niveaux la validité du résultat était assurée par le fait qu'il conduit à l'expression classique de l'absorption. J'ai démontré depuis que les deux spectres sont identiques pour les systèmes markoviens ergodiques comportant un nombre fini d'états, en supposant simplement que la *réponse en probabilité*, c'est-à-dire la variation du nombre d'occupation de chaque état sous une influence extérieure, est *linéaire*. Je définis dans cette théorie moléculaire une susceptibilité qui est un vecteur-ligne complexe; elle obéit aux relations de Kramers-Kronig (généralisées pour la circonstance sous forme vectorielle), tout comme d'autres grandeurs (diélectriques, magnétiques, viscoélastiques, etc.) y satisfont, dans les théories phénoménologiques qui lient le comportement d'un système en champ sinusoïdal à sa réponse

percussionnelle. La théorie, sous la forme qu'on vient d'esquisser, sera publiée prochainement. Ici, on poursuivra l'exposé des conséquences.

2. *Processus symétriques et processus dissymétriques.* — Il est utile de préciser tout d'abord les caractéristiques des processus symétriques et dissymétriques, et des systèmes qui conduisent à de tels processus. Comme précédemment on considère des processus $\Pi_{\pm 1}$. A l'état stationnaire ils vérifient les ν conditions

$$(2)\qquad p_{j-1}q_{j-1,j} - p_j q_{j,j-1} - p_j q_{j,j+1} + p_{j+1}q_{j+1,j} = 0 \qquad (j = 0, 1, \ldots, \nu - 1),$$

où p_j est le nombre d'occupation de l'état j; les conditions (2) expriment que les transitions $j \rightarrow j \pm 1$ et $j \pm 1 \rightarrow j$ n'altèrent pas les valeurs des p_j; elles sont équivalentes à

$$(3)\qquad p_j q_{j,j+1} - p_{j+1}q_{j+1,j} = K \qquad (j = 0, 1, \ldots, \nu - 1),$$

où K ne dépend pas de j. Lorsque le processus est ouvert $q_{\nu-1,0} = q_{0,\nu-1} = 0$ [2], de sorte que $K = 0$. On a dans ce cas une condition de *bilan détaillé* pour chaque paire d'états.

Lorsque le processus est fermé, les conditions (2) peuvent être satisfaites de deux manières différentes, qui caractérisent repectivement les systèmes symétriques et dissymétriques. On peut d'abord satisfaire aux conditions (2) avec $K = 0$, en respectant le bilan détaillé pour chaque paire d'états; il est alors manifestement nécessaire que soit remplie la condition de symétrie donnée antérieurement [2]

$$(4)\qquad \prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j,j+1} = \prod_{j=0}^{\nu-1} q_{j+1,j}.$$

On voit aisément que, réciproquement, (4) entraîne $K = 0$. Mais on peut aussi satisfaire aux conditions (2) avec $K \neq 0$, et je propose précisément de considérer de tels systèmes. Lorsque $K \neq 0$, le processus est dissymétrique, et la condition de bilan détaillé n'est pas remplie pour les paires d'états. Dire que pour les systèmes $\Pi_{\pm 1}$ symétriques et dissymétriques on a respectivement $K = 0$ et $K \neq 0$, est une autre façon d'exprimer le fait déjà signalé [2] que, pour ces systèmes, les probabilités des cycles $0, 1, \ldots, \nu - 1, 0$ et $0, \nu - 1, \ldots, 1, 0$ sont respectivement égales et inégales, ce qui revient encore à dire que les systèmes symétriques sont indifférents au sens d'écoulement du temps, mais pas les systèmes dissymétriques. On notera que l'existence d'un sens de rotation privilégié pour les systèmes dissymétriques ne s'accompagne d'aucune évolution en moyenne (d'aucun processus irréversible), puisque le régime est stationnaire.

Lorsqu'on envisage un processus physique, il est généralement possible de lui associer un potentiel possédant ν minimums, dont chacun corresponde à l'un des ν états envisagés dans ce qui précède. Le franchissement d'une

barrière de potentiel (c'est-à-dire un changement d'état) se produit ici sous l'effet de chocs thermiques. Le potentiel représente la suite discrète des états avec une approximation d'autant meilleure que les barrières de potentiel sont plus élevées (c'est-à-dire $\gg kT$), et que, par suite, seuls les fonds des puits de potentiel ont une probabilité notable d'occupation. On admettra que les probabilités des transitions $|j-k|>1$ sont nulles (hypothèse $H_{\pm 1}$). Si l'on suppose en outre que les probabilités des transitions $j\to j\pm 1$ sont données par la théorie des vitesses de réaction absolues, on a

$$q_{j,j\pm 1}=\frac{kT}{h}\exp\left[-\frac{U_{j,j\pm 1}-u_j}{kT}\right], \tag{5}$$

où h représente la constante de Planck, $U_{j,j\pm 1}$ l'énergie requise pour la transition $j\to j\pm 1$ et u_j l'énergie de l'état j. L'expression précédente de $q_{j,j\pm 1}$ est valable si les changements d'état se font sans variation de volume ni d'entropie; lorsqu'il n'en est pas ainsi, il faut remplacer l'énergie par la fonction de Gibbs. Du point de vue traditionnel on ne considère que des potentiels connexes, de sorte que $U_{j,j\pm 1}=U_{j\pm 1,j}$; dès lors, (5) entraîne (4); d'après un résultat antérieur [2], le processus est alors relaxant. Par suite, dans les conditions précédentes, *pour que le processus soit résonnant, il est nécessaire que le potentiel soit non connexe.*

Je montrerai prochainement que l'isomérie de rotation, notamment lorsqu'il s'agit de macromolécules, conduit à considérer des potentiels non connexes. Dans ce qui suit on illustrera le phénomène de résonance stochastique à l'aide d'un exemple.

3. *Exemple d'un processus résonnant.* — On choisit $U_{j,j+1}=U$, $U_{j,j-1}=U'$, quel que soit j. Si, de plus, tous les états ont la même énergie u, le problème est particulièrement simple du fait que la matrice **Q** est cyclique. Mais un tel système n'absorbe pas d'énergie. On supposera que $u_0=u+\varepsilon$, $u_j=u$, $1\leqq j\leqq \nu-1$. Compte tenu de (5), le système ainsi défini remplit les conditions de stationnarité (2). On posera $q_{j,j+1}=q$ et $q_{j,j-1}=q'$, $1\leqq j\leqq \nu-1$; si $U'=\infty$ (d'où $q'=0$), seules les transitions $j\to j+1$ sont permises, et l'on peut, dans ce cas, pour disposer d'une image, se représenter le système comme un dispositif d'échappement à ancre qu'actionnerait l'agitation thermique. Lorsque $\varepsilon\ll u$, ce qu'on suppose, on peut négliger les termes non cycliques dans la matrice **Q**. On obtient alors, en se servant d'un résultat général pour les matrices stochastiques cycliques [3], l'expression suivante des probabilités conditionnelles pour que le système, s'il est à l'état j au temps t, soit à l'état k au temps $t+\theta$, $\theta>0$:

$$P_{jk}(\theta)=\frac{1}{\nu}\sum_{r=0}^{\nu-1}\exp\left[i\frac{2\pi}{\nu}r(j-k)-(q+q')\left(1-\cos\frac{2\pi}{\nu}r\right)\theta + i(q-q')\left(\sin\frac{2\pi}{\nu}r\right)\theta\right], \tag{6}$$

avec $i = (-1)^{1/2}$. Lorsque ν est impair, on en déduit l'expression suivante de la fonction de corrélation de U (t) :

$$(7) \qquad \psi(\theta) = 2u^2 \sum_{s=1}^{\frac{\nu-1}{2}} \left(\exp\left[-(q+q')\left(1-\cos\frac{2\pi}{\nu}s\right)\theta \right] \times \cos\left[(q-q')\left(\sin\frac{2\pi}{\nu}s\right)\theta \right] \right) \qquad (\theta > 0).$$

Lorsque ν est pair, $\psi(\theta)$ contient un terme supplémentaire de relaxation égal à $u^2 \exp[-2(q+q')\theta]$. Si $U = U'$, $q = q'$; $\psi(\theta)$ se réduit alors à une somme d'exponentielles réelles, et le processus est relaxant, comme il était nécessaire *a priori* puisque le système est alors symétrique. On écrira les deux premiers termes dans l'expression de la densité spectrale $G(\omega)$ [qui donne directement le spectre ultrasonore ([1])], pour ν impair, en supposant $\nu \gg 1$ et $U \neq U'$ (d'où $q \neq q'$); après transformation de Fourier des termes retenus ($s = 1$ et $s = 2$) dans $\psi(\theta)$ on a

$$(8) \quad \begin{cases} G(\omega) = 2\dfrac{q+q'}{(q-q')^2}\left(\dfrac{\varepsilon}{\nu}\right)^2 \\ \quad \times \left(\left[\delta^2 + \left(1-\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \right]^{-1} + \left[\delta^2 + \left(1+\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \right]^{-1} \right. \\ \quad \left. + \left[4\delta^2 + \left(1-\dfrac{\omega}{2\omega_0}\right)^2 \right]^{-1} + \left[4\delta^2 + \left(1+\dfrac{\omega}{2\omega_0}\right)^2 \right]^{-1} + \ldots \right) \\ \quad (\omega > 0). \end{cases}$$

On a posé $\delta = (\pi/\nu)(q+q')/|q-q'|$. $G(\omega)$ contient une série de termes résonnants d'amplitude décroissante. Les termes écrits fournissent la résonance sur la fréquence fondamentale

$$(9) \qquad \omega_0 = \frac{2\pi}{\nu}|q-q'|$$

ainsi que la résonance sur le premier harmonique de fréquence $2\omega_0$. Il résulte de l'expression (9) que la fréquence fondamentale ω_0 peut être très inférieure aux fréquences de vibration des molécules. La quantité $|q-q'|$ représente la progression moyenne, mesurée en nombre de transitions, que l'un des systèmes S effectue en une seconde dans le sens de rotation privilégié. *La période* $T_0 = 2\pi/\omega_0$ *est égale au temps moyen mis par le système à décrire un cycle fermé.* Ces résultats illustrent le caractère stochastique de la résonance envisagée.

Je montrerai prochainement que des systèmes beaucoup moins particuliers peuvent également conduire à la résonance stochastique.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) R. CERF, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4241.
([2]) R. CERF, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3910.
([3]) W. FELLER, *Probability Theory and its Applications*, Wiley, 1950.

(*Laboratoire d'Acoustique moléculaire,*
3, *rue de l'Université*
et *Centre de Recherches sur les Macromolécules.*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Les oscillations fondamentales des cristaux d'hexahalogénures alcalins appartenant au type de structure* I 1_1. Note (*) de Mlle **Martine Debeau** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. René Lucas.

L'étude des spectres Raman et infrarouge des cristaux de ce type permet d'obtenir l'ensemble des fréquences fondamentales de vibration.

Les composés de coordination dont la formule générale est $(MX_6)M'_2$, où M désigne un des éléments Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Sn, Pb, Re; M′ un métal alcalin ou un ion NH_4^+, X un atome de chlore (éventuellement de fluor ou de brome), cristallisent tous dans le groupe de symétrie F m 3 m (O_h^5). La plus petite maille contient une unité formulaire. L'ion MX_6 occupe un site de symétrie O_h, les ions M′ des sites de symétrie T_d. Le réseau est diagonal [1]. Les oscillations fondamentales de la maille sont au nombre de 24. Elles se répartissent comme il suit entre les types de symétrie (notation de Herzberg) : $1A_{1g}$, $1E_g$, $2F_{2g}$, $3F_{1u}$, $1F_{1g}$, $1F_{2u}$. Les oscillations F_{1g} et F_{2u} sont inactives en absorption comme en diffusion; les oscillations F_{1u} sont actives en absorption; toutes les autres oscillations d'indice g sont actives en diffusion.

Parmi les sept oscillations actives distinctes, 5 ($1A_{1g}$, $1E_g$, $1F_{2g}$, $2F_{1u}$) sont dues aux mouvements internes des ions $(MX_6)^{2-}$. Les deux dernières sont produites par les mouvements relatifs des réseaux d'ions $(MX_6)^{2-}$ et M'^+; elles ont des fréquences plus basses que les précédentes. L'une (F_{2g}) laisse immobiles les ions complexes; dans l'autre (F_{1u}), les ions se déplacent tous, faisant varier fortement le moment de dipôle électrique : c'est cette oscillation qui produit les rayons restants.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge des cristaux pulvérisés, faite à l'aide d'un spectromètre à réseau jusqu'à 600 μ, a permis de déterminer les trois fréquences de type F_{1u}. L'étude du spectre de Raman de certains monocristaux incolores fournit dans quelques cas toutes les fréquences de type g. D'autre part, les fréquences des oscillations internes de type g de divers ions colorés ont été déterminées par Woodward [2]. On dispose alors de toutes les données spectrales relatives à la dynamique de ce type de cristaux.

Les nombres du tableau I donnent les valeurs des nombres d'onde en cm^{-1}, dans certains des spectres observés.

Nous indiquerons quelques conclusions de cette étude : les fréquences des oscillations internes des ions $(MX_6)^{2-}$ peuvent s'obtenir à partir d'un potentiel d'Urey-Bradley modifié, à six constantes; les oscillations externes ne sont pas représentables par un système de forces de valence [3]; pour

TABLEAU I.

		A_{1g}.	F_{1u}.	E_g.	F_{1u}.	F_{2g}.	F_{2g}.	F_{1u}.
SiF_6.	$(NH_4)_2$.....	646	721	466	476	403	181	186
	K_2.........	–	737	–	480	–	–	143
$SnCl_6$.	$(NH_4)_2$.....	318	315	238	176	169	140 ?	127
	K_2.........	311	325	235	172	165	73	79
	Rb_2........	–	316	–	174	–	–	70
	Cs_2........	–	309	–	172	–	–	69
$PtCl_6$.	$(NH_4)_2$.....	–	337	–	200	–	–	133
	K_2.........	341	342	320	183	162	–	88
	Rb_2........	–	338	–	191	–	–	72
	Cs_2........	–	331	–	187	–	–	70

un anion donné, les actions mutuelles des cations augmentent à peu près proportionnellement à leur rayon; les ions NH_4^+ ne forment pas de liaisons par l'hydrogène avec les atomes d'halogènes coordonnés.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) M. BORN et K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, 1954.

(2) L. A. WOODWARD et J. A. CREIGHTON, *Spectrochimica Acta*, 17, 1961, p. 594.

(3) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman Effekt*, II, Springer, Berlin, 1938.

(*Laboratoire des Recherches physiques, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Pompage optique transversal dans un champ magnétique modulé en amplitude.* Note (*) de Mlle **Nicole Polonsky** et M. **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Alfred Kastler.

Le pompage optique transversal d'une vapeur de ^{199}Hg en présence d'un champ de radiofréquence parallèle au champ magnétique statique permet d'observer toute une série de raies de résonance magnétique ne présentant aucun élargissement de radiofréquence.

Alexandrov et coll. [1] et Favre et coll. [2] ont réalisé une expérience de double résonance sur le niveau *excité* 5^3P_1 du cadmium avec un champ de radiofréquence $H_1 \cos \omega t$ *parallèle* au champ magnétique statique H_0. Ils ont observé un nouveau type de résonances qui apparaissent pour toute une série de valeurs du champ magnétique H_0 et qui ne présentent pas d'élargissement de radiofréquence. Nous décrivons dans cette Note une généralisation de ces expériences à l'état fondamental de ^{199}Hg de spin nucléaire $I = 1/2$ (deux sous-niveaux Zeeman $\pm | 1/2 \rangle$).

Le dispositif expérimental est représenté de façon très schématique sur la figure 1 : le champ magnétique H_0 et le champ de radiofréquence $H_1 \cos \omega t$ sont *parallèles* et dirigés suivant Oz. Un faisceau lumineux qui excite sélectivement la composante hyperfine 1/2 de ^{199}Hg est dirigé suivant l'axe Ox *perpendiculaire* à Oz (la lampe L est une lampe à ^{204}Hg); P lui donne une polarisation circulaire droite par rapport à Ox. Une cellule photoélectrique C mesure la lumière transmise par la vapeur de mercure contenue dans la cellule de résonance O. La composante hyperfine 1/2 étant excitée sélectivement, l'état excité comporte deux sous-niveaux $\pm | 1/2 \rangle$, comme l'état fondamental.

Désignons par σ_{+-} (et par Σ_{+-}) l'élément non diagonal de la matrice densité dans l'état fondamental (et dans l'état excité). L'évolution de σ_{+-} s'écrit [3]

$$(1) \qquad \frac{d}{dt}\sigma_{+-} = \frac{N_0}{6T_p} - \left(\frac{1}{3T_p} + \frac{1}{\theta_2}\right)\sigma_{+-} - \frac{\Gamma}{3}\Sigma_{+-} + i(\omega_f + \omega_1 \cos \omega t)\,\sigma_{+-},$$

$N_0 = \sigma_{++} + \sigma_{--}$ représente la population globale de l'état fondamental;
T_p, durée de vie optique de l'état fondamental;
θ_2, temps de relaxation transversal thermique.

On posera par la suite :

$$\Gamma' = \frac{1}{3T_p} + \frac{1}{\theta_2},$$

$\omega_f = \gamma_f H_0$, $\omega_1 = \gamma_f H_1$ (γ_f, rapport gyromagnétique de l'état fondamental).

Les différents termes de l'équation (1) s'interprètent de la manière suivante : la probabilité d'absorber un photon σ^+ par rapport à Ox n'est pas la même suivant que le moment magnétique de l'atome pointe dans la direction positive ou négative de l'axe Ox; ceci entraîne une anisotropie dans le dépeuplement de l'état fondamental et permet de comprendre

pourquoi l'excitation optique fait apparaître *instantanément* une aimantation transversale suivant Ox dans cet état (terme $N_0/6T_p$). Les deux termes suivants représentent l'amortissement de σ_{+-} sous l'effet des relaxations optique ($1/3T_p$) et thermique ($1/\theta_2$). Le dernier terme de (1)

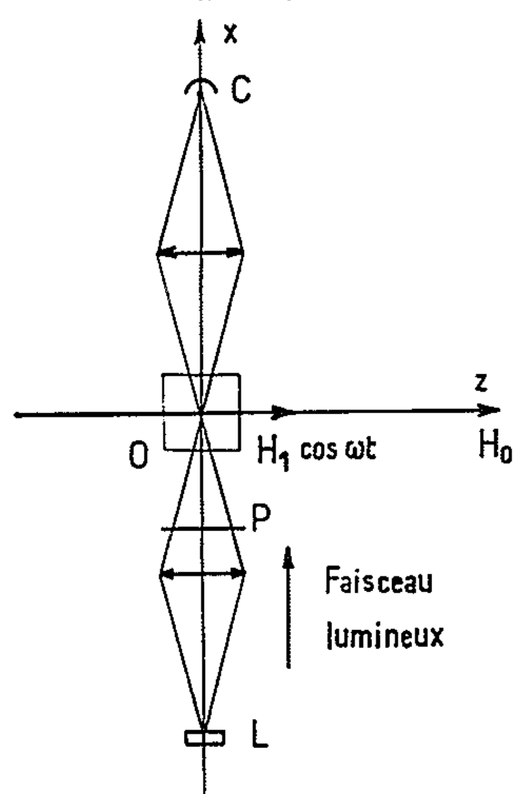


Fig. 1.

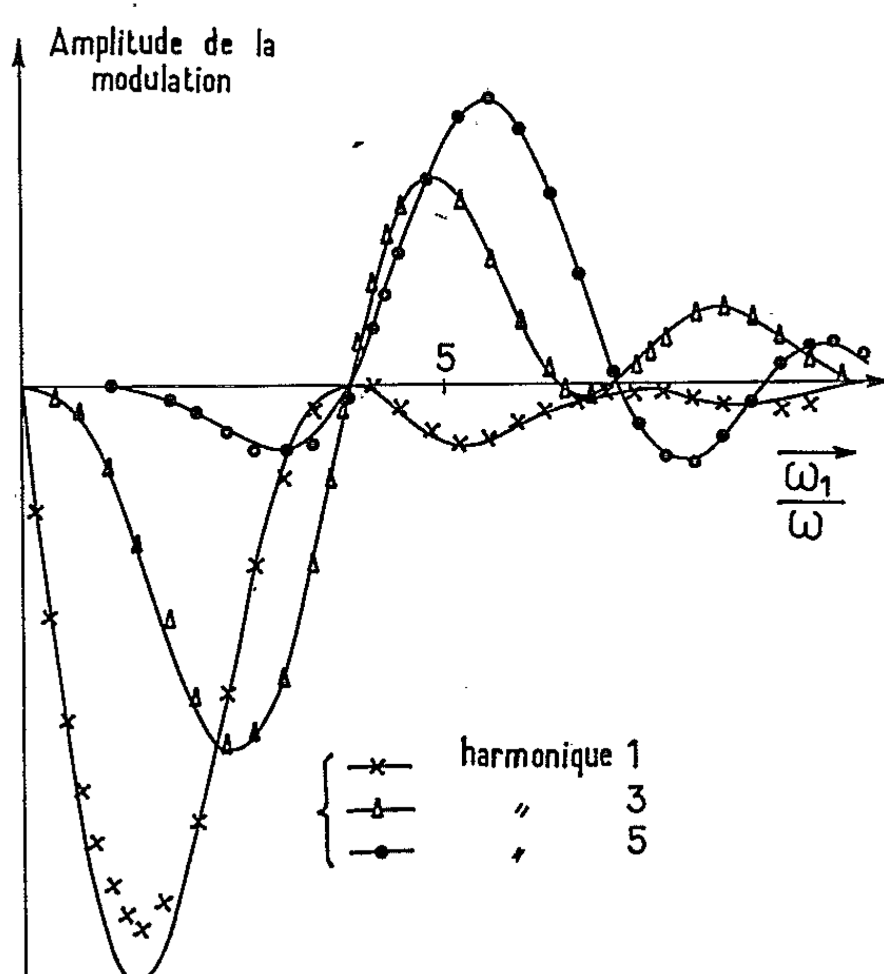


Fig. 2.

décrit l'évolution propre de σ_{+-} (précession de Larmor dans le champ $H_0 + H_1 \cos \omega t$). Enfin, le terme $(\Gamma/3)\,\Sigma_{+-}$ représente l'effet de ce qui retombe de l'état excité (circulation de cohérence le long du cycle de pompage). Nous avons calculé à partir de l'équation d'évolution de Σ_{+-}

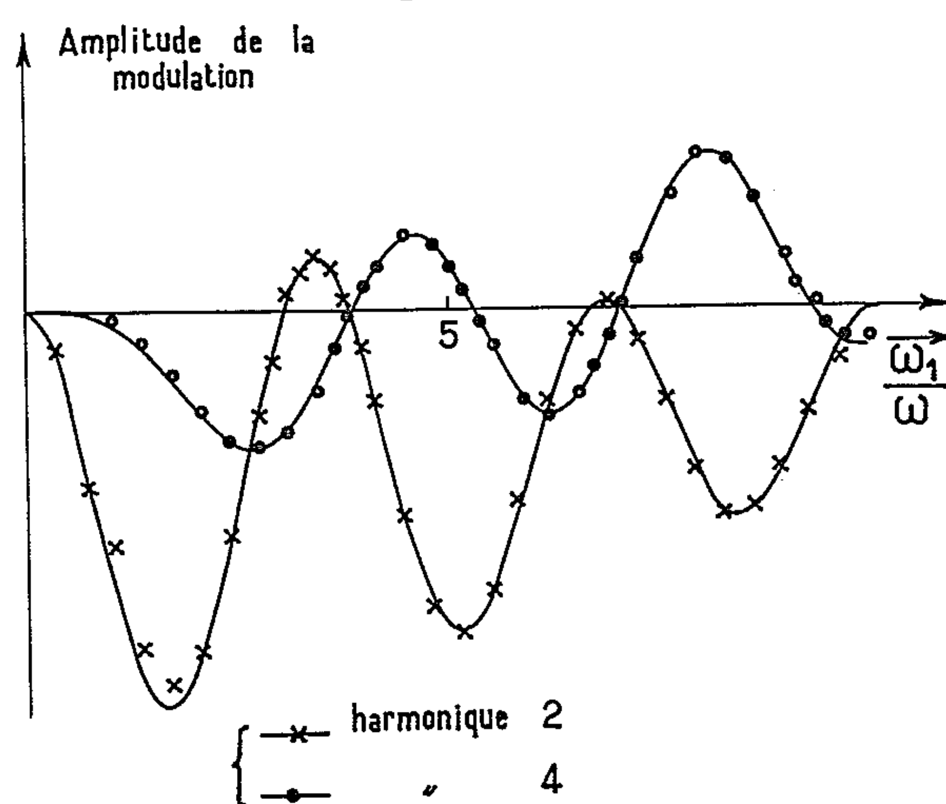


Fig. 3.

une expression de cette quantité et montré que l'effet de la circulation de cohérence sur l'évolution de σ_{+-} était négligeable. Nous exposerons ce calcul dans une note ultérieure ainsi que les vérifications expérimentales de l'expression théorique de Σ_{+-} (étude de la lumière de fluorescence).

Lorsqu'on néglige $(\Gamma/3)\ \Sigma_{+-}$, l'équation (1) devient très analogue à celle obtenue par Favre et Geneux ([3]) pour l'étude de l'état excité. En posant $N_0/6T_p = \lambda$ et en utilisant le développement en série de Fourier

$$\exp\left(i\frac{\omega_1}{\omega}\sin\omega t\right) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n\left(\frac{\omega_1}{\omega}\right)\exp(in\omega t) \qquad (J_n,\ \text{fonction de Bessel d'ordre } n),$$

on obtient aisément la solution

$$(2) \qquad \sigma_{+-} = \lambda \sum_{p=-\infty}^{+\infty} A_p\, e^{ip\omega t}, \qquad \text{avec} \quad A_p = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{J_n\left(\frac{\omega_1}{\omega}\right) J_{n+p}\left(\frac{\omega_1}{\omega}\right)}{\Gamma - i(\omega_f + n\omega)}.$$

On voit ainsi que l'aimantation transversale tourne aux fréquences $p\omega/2\pi$ (p entier positif, nul ou négatif) et que l'effet est résonnant toutes les fois que $\omega_f = n\omega$ (n entier positif, nul ou négatif).

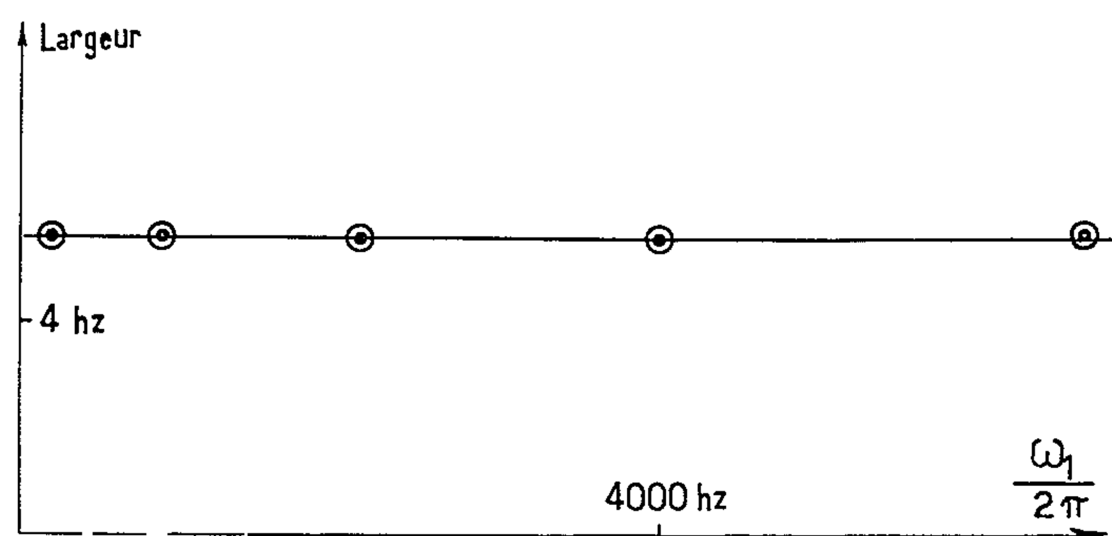


Fig. 4.

L'interprétation physique de ce phénomène est la suivante : les dipôles créés uniformément au cours du temps dans la direction Ox par l'excitation optique ont ensuite leur fréquence de Larmor modulée par $H_1 \cos\omega t$. Ils se groupent donc en paquets dans le plan perpendiculaire à H_0. La vitesse angulaire moyenne des dipôles est ω_f et pendant une période du champ H_1, $2\pi/\omega$, ils ont tourné d'un angle $(2\pi/\omega)\,\omega_f$. Pour que l'effet de groupement en paquets soit cumulatif, il faut que cet angle soit un multiple de 2π, ce qui permet de comprendre la condition de résonance $\omega_f = n\omega$. L'aimantation globale effectue alors un mouvement périodique de période $2\pi/\omega$, dont le développement en série de Fourier est donné par (2).

Une caractéristique importante de ces résonances apparaît clairement sur l'expression (2) : *leur largeur est indépendante* de H_1. Nous donnons par ailleurs ([4]) une interprétation de ce fait important en termes de photons de radiofréquence.

On peut montrer que le signal détecté par (C) est proportionnel à $\mathrm{Re}(\sigma_{+-})$. Le courant photoélectrique doit donc être modulé aux fréquences $p\omega$, ces modulations étant résonnantes toutes les fois que $\omega_f = n\omega$. Nous avons effectivement observé ces résonances pour $n = 0, 1, 2$ et

sur les harmoniques $p = 1, 2, 3, 4, 5$. On déduit aisément de l'expression (2) la forme de la résonance n détectée sur l'harmonique p :

$$(3) \quad \frac{\Gamma'}{\Gamma'^2 + (\omega_f + n\omega)^2} (J_n J_{n+p} + J_n J_{n-p}) \cos p\omega t - \frac{\omega_f + n\omega}{\Gamma'^2 + (\omega_f + n\omega)^2} (J_n J_{n+p} - J_n J_{n-p}) \sin p\omega t,$$

l'argument des fonctions de Bessel étant ω_1/ω.

Au moyen d'une détection synchrone, nous avons étudié séparément la modulation en $\cos p\omega t$ (et celle en $\sin p\omega t$) et vérifié que la résonance apparaît alors sous la forme d'une courbe d'absorption (et de dispersion). Nous avons étudié également l'amplitude maximale du signal d'absorption observé sur l'harmonique p de la résonance $n = 1$. Sur les figures 2 et 3 sont portés les résultats relatifs à la variation de cette amplitude maximale avec ω_1/ω pour $p = 1, 2, 3, 4, 5$. Les courbes sont dessinées à partir de la formule théorique $J_{-1} J_{p-1} + J_{-1} J_{-1-p}$ déduite de (3). Les points sont expérimentaux, l'ajustement ayant été fait au moyen d'un seul point (l'échelle horizontale est calibrée en mesurant H_1 par la méthode des transitoires de résonance magnétique). L'accord est très bon. Nous avons également vérifié (*fig.* 4) que la largeur des courbes de résonance ne dépend pas de ω_1; notons que si H_1 était *perpendiculaire* à H_0, la largeur des raies serait de l'ordre de $\omega_1/2\pi$ soit, pour la valeur maximale de $\omega_1/2\pi$ étudiée, 6 700 Hz au lieu de 5,6 Hz. Ceci nous permet d'affirmer que l'angle entre H_1 et H_0 est inférieur à la minute. La figure 4 est relative à $n = 1$ et $p = 1$; nous avons vérifié également que la largeur était la même quel que soit n et quel que soit p.

Nous avons ainsi pu vérifier en détail les prévisions théoriques : le fait que nous opérions sur un état fondamental à structure nucléaire nous a permis de travailler à des fréquences très basses (en fait, les résultats expérimentaux correspondent à $\omega/2\pi = 770$ Hz); nous avons pu ainsi réaliser des rapports H_1/H_0 importants, de l'ordre de 10, indispensables pour l'observation des harmoniques élevés. L'expérience décrite permet par ailleurs de réaliser un *nouveau type de pompage optique transversal dans l'état fondamental* (l'aimantation longitudinale M_z est identiquement nulle) et d'*obtenir des raies très fines sans aucun élargissement de radiofréquence.* Notons enfin que les caractéristiques des résonances sont très sensibles au parallélisme de H_1 et H_0, surtout pour H_1 grand. On pourrait songer à utiliser cette propriété pour la détection de très faibles changements de direction d'un champ magnétique (gyromètres).

(*) Séance du 10 mai 1965.

[1] E. B. ALEXANDROV, O. B. CONSTANTINOV, B. I. PERELI et B. A. KHODOVOY, *J. Exp. Theor. Phys.*, U. S. S. R., 45, 1963, p. 503.
[2] C. J. FAVRE et E. GENEUX, *Phys. Lett.*, 8, n° 3, 1964, p. 190.
[3] C. COHEN-TANNOUDJI, *Thèse*, Paris, 1962; *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469.
[4] N. POLONSKY et C. COHEN-TANNOUDJI, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoir thermoélectrique et résistivité électrique d'alliages* PbTe-SnTe *à haute température.* Note (*) de MM. **Dominique Borde, Halim J. Albany,** Mme **Marguerite Roudier** et M. **Michel Vandevyver**, transmise par M. Francis Perrin.

On présente les résultats de mesure du pouvoir thermoélectrique α et de la résistivité ρ entre 50 et 550°C environ, obtenus sur des polycristaux $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$ ($0,1 \leq x \leq 0,6$). L'évolution des courbes de α et ρ avec l'addition de Sn reste conforme à une compensation progressive et indique un changement du type *n* en type *p* du matériau pour une concentration en Sn de 0,17-0,18. Les résultats sont comparés à ceux qui ont été trouvés récemment par Machonis et Cadoff sur des monocristaux.

Si le tellurure d'étain se trouve être toujours de type *p*, le tellurure de plomb est, par contre, de type *n* ou *p* suivant que l'écart de composition par rapport à la stœchiométrie résulte d'un excès de plomb ou de tellurure. D'après le comportement de ses propriétés électriques, le matériau SnTe a été comparé par Sagar et Miller (1) à un semi-métal, alors que Allgaier et Scheil (2), et Brebrick et coll. (3) l'ont considéré comme un semi-conducteur à deux bandes de valence. Pour Brebrick, la concentration des porteurs de charge positive est à associer à la présence de défauts de réseau (lacunes d'étain) résultant d'écarts par rapport à la stœchiométrie.

Peu de travaux ont été effectués sur le système PbTe-SnTe. Abrikosov et coll. (4) avaient signalé l'existence d'une série continue de solutions solides, et étudié, à la température ordinaire, les variations du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité en fonction de la composition sur des polycristaux. Récemment, alors que le présent travail était en cours, Machonis et Cadoff (5) rapportèrent les résultats d'étude des propriétés électriques et thermiques entre 80 et 600°K environ, obtenus sur des monocristaux préparés de manière à avoir un excès d'ions métal.

Les polycristaux ont été obtenus par fusion, dans des creusets en graphite, d'éléments Pb, Te et Sn de très grande pureté; chaque creuset a été porté pendant 15 mn à une température supérieure de 20° environ au point de fusion de l'alliage. Le recuit a été effectué à 750°C. Pour les cristaux PbSnTe contenant jusqu'à 50 % Sn Te, une durée de recuit de 7 jours a été trouvée suffisante pour obtenir l'homogénéisation des alliages; pour les cristaux $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$, ce traitement a été poursuivi pendant trois semaines. La vérification de l'homogénéité a été faite par des examens micrographiques et des examens de diagrammes de diffraction de rayons X.

Le pouvoir thermoélectrique α et la résistivité électrique ρ ont été mesurés, entre 50 et 500°C environ, sur des échantillons de dimensions $7 \times 7 \times 20$ mm, maintenus sous atmosphère d'argon. Les résultats de mesure de α et ρ pour les cristaux étudiés sont représentés respectivement sur les figures 1 et 2. Le tellurure de plomb considéré correspond à un excès de 1 % Pb; pour le tellurure d'étain les mesures ont été effectuées jusqu'à 700°C.

Pour le pouvoir thermoélectrique, le matériau $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te$ reste de type *n* dans l'intervalle de température envisagé. Par contre, les cristaux $Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te$, $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$, $Pb_{0,7}Sn_{0,3}Te$ et $Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te$ changent de type, passant d'un type *p* à basse température à un type *n* à plus haute température; la transition pour $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$ devant probablement se produire vers 600°C. Dans les régions de type *p*, le pouvoir thermoélectrique croît à la température, atteint un maximum et décroît ensuite rapidement avant de changer de signe. Les maximums de α obtenus pour les différents cristaux, de $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ à $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$, se situent à 175 ± 10 μV; il est à noter que pour le tellurure d'étain, α atteint 150 μV à 700°C. La température du maximum de α et celle à laquelle a lieu le chan-

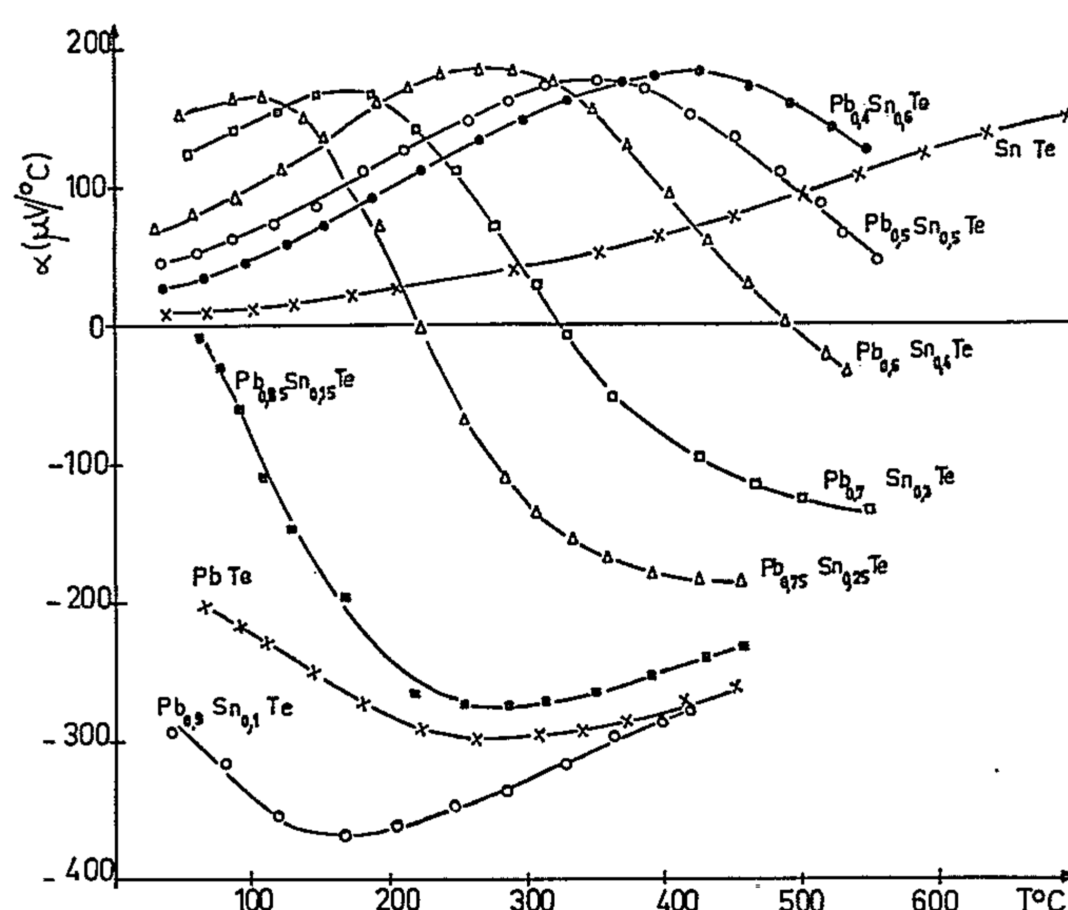


Fig. 1. — Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour différents polycristaux $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$.

gement de type augmentent avec la concentration en Sn. Dans les régions de type *n* pour les cristaux PbTe-SnTe étudiés, le minimum de α diminue en valeur absolue et se déplace vers les hautes températures lorsque la concentration en SnTe augmente. L'addition de SnTe a donc pour effet de réduire, par introduction de trous, le nombre des électrons de conduction de PbTe; cette compensation progressive se traduit au-delà d'une certaine composition particulière, précisée plus bas, par le changement du type *n* en type *p* du matériau. S'il existe dans l'ensemble un bon accord entre ces résultats et ceux de Machonis et Cadoff, il subsiste cependant des divergences sur certains points. Machonis et Cadoff observent sur les monocristaux étudiés une importante diminution de la valeur du maximum de α dans les régions de type *p*, passant de 230 à 80 μV environ lorsque la concentration en SnTe augmente de 15 à 62 %, et trouvent pour $Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te$ et $Pb_{0,38}Sn_{0,62}Te$ des maximums situés sensiblement à la même température.

Le comportement de la résistivité des divers alliages corrobore les résultats thermoélectriques et précise l'effet de compensation. Le maximum de résistivité ρ_M augmente et se déplace vers les basses températures en passant de $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te$ à $Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te$, alors qu'au-delà de $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$, il diminue tout en se déplaçant vers les hautes températures au fur et à mesure qu'augmente la concentration en Sn. Les courbes de résistivité avant les maximums respectifs suivent également le même phénomène. La figure 3 donne les variations de ρ_M et de la température T_M du maximum

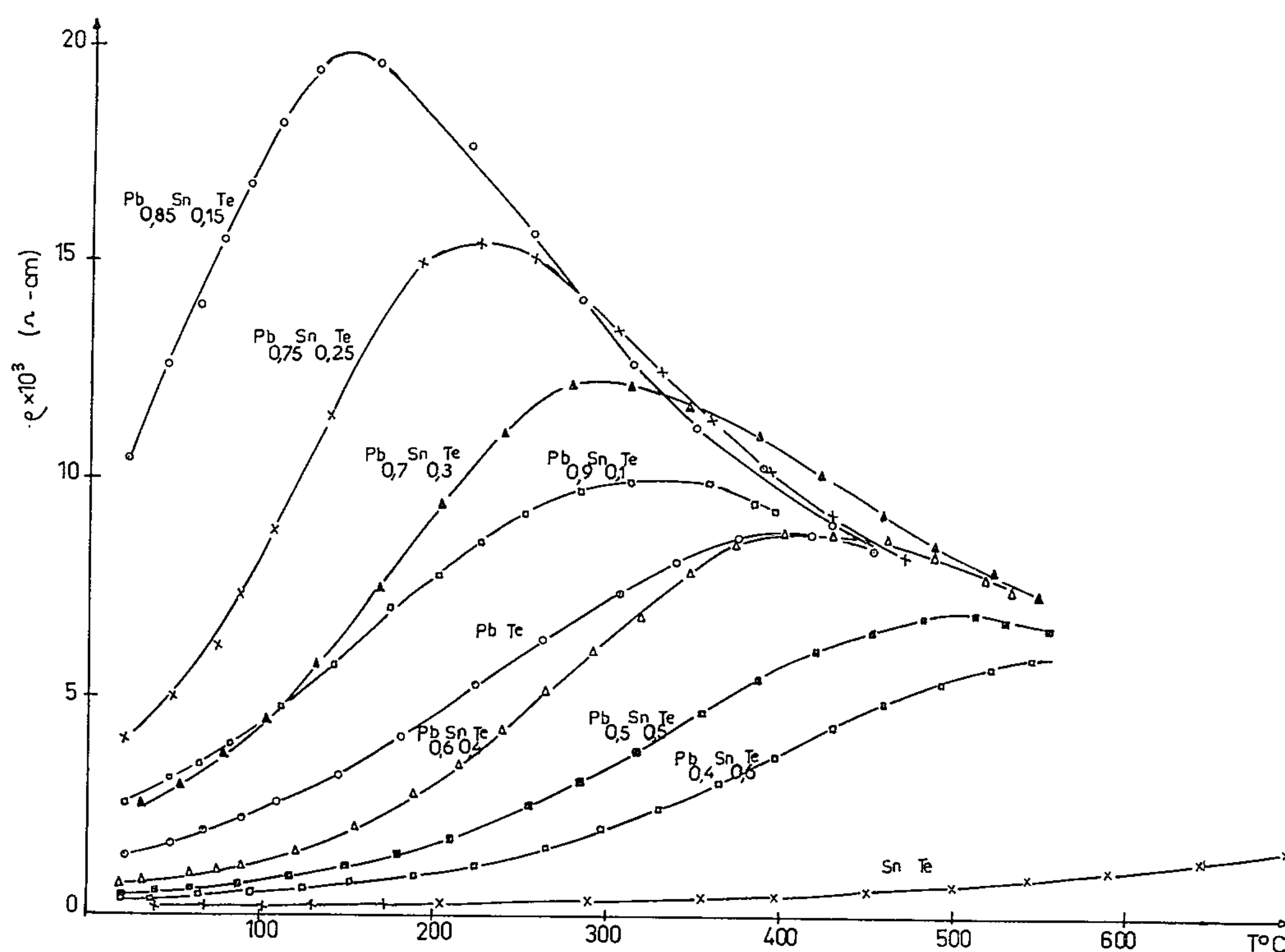


Fig. 2. — Résistivité électrique en fonction de la température pour différents polycristaux $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$.

de résistivité avec la composition; ces deux courbes permettent de prévoir un matériau compensé pour une concentration de 17 à 18 % environ de SnTe. La résistivité serait assez sensible aux faibles variations de composition autour de cette concentration, approximativement dans l'intervalle 10 à 25 % SnTe. Le réseau de courbes de la figure 2 diffère par certains résultats de celui qui a été obtenu par Machonis et Cadoff. Dans ce dernier travail, d'une part, la résistivité de $Pb_{0,7}Sn_{0,3}Te$ est plus faible que celle de $Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te$ est, d'autre part, le maximum ρ_M de $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te$, qui est inférieur au maximum de $Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te$, se situe à plus basse température que ce dernier.

L'ensemble de ces données sera discuté par ailleurs, à la lumière des résultats de mesures d'effet Hall qui sont en cours. Toutefois, on peut noter

qu'à partir de la région intrinsèque de ρ et pour l'approximation d'une mobilité μ en $T^{-3/2}$, la bande interdite E_g déduite pour les échantillons $Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te$, $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ et $Pb_{0,7}Sn_{0,3}Te$ reste de 0,24 eV.

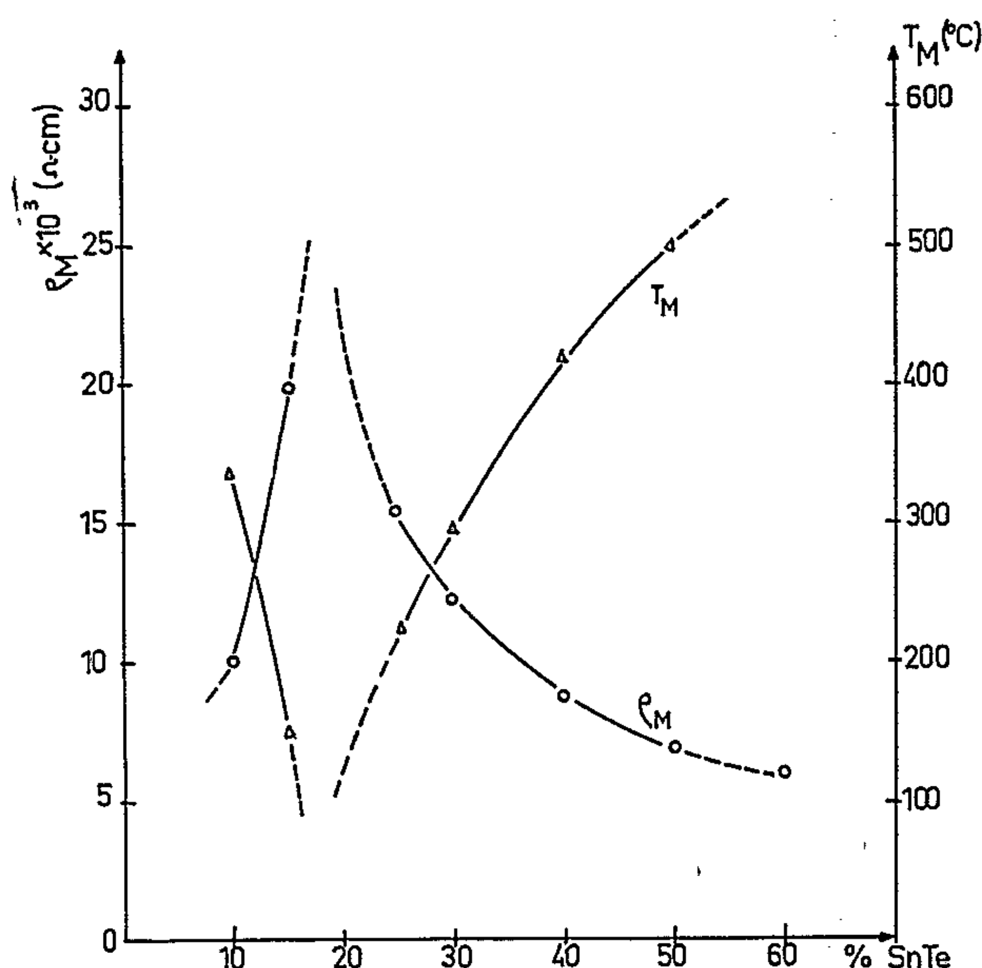


Fig. 3. — Variation de la valeur ρ_M et de la température T_M du maximum de résistivité en fonction de la composition dans l'intervalle 10-60 % SnTe.

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) A. Sagar et R. C. Miller, *International Conference on Physics of Semi-conductors*, Exeter, 1962.

([2]) R. S. Allgaier et P. O. Scheie, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 6, 1961, p. 436.

([3]) R. F. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 27; R. F. Brebrick et A. J. Strauss, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 104.

([4]) N. Kh. Abrikosov, K. A. Dyulblin et A. Danilyan, *Zh. Neorgan. khim*, 3, 1958, p. 1632.

([5]) A. A. Machonis et J. B. Cadoff, *Trans. Metal. Soc. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 333.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay* : D. B., H. J. A. et M. V., *Service d'Électronique physique :*
Mme M. R., *Service de Recherche de Métallurgie physique et chimique.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nature du mécanisme par sauts dans certains tellurures semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Jacques Suchet** et **Pierre Imbert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le mécanisme par sauts explique le comportement des tellurures de manganèse, chrome et fer de structure NiAs dans le domaine paramagnétique. L'unique résonance Mössbauer présentée par ^{57}Fe dans Fe_3Te_4 permet de préciser la nature physique de ce mécanisme.

Le caractère semi-conducteur a été observé dans le composé MnTe ([1]) ainsi que, plus récemment, dans les phases de même structure ayant approximativement les compositions Cr_3Te_4 ([2]) et Fe_2Te_3 [([3]), ([4])]. Les liaisons interatomiques sont dues, dans cette structure, aux électrons p [([5]), ([6])], de sorte que les niveaux d sont situés dans la bande interdite et qu'une présomption existe en faveur du mécanisme par sauts dans le domaine paramagnétique. Nous adoptons ici cette hypothèse et montrons qu'elle s'accorde bien avec les propriétés observées.

Un tel mécanisme s'explique aisément par l'apparition d'atomes de valence différente suivant un mécanisme analogue à celui de l'induction de valence étudiée dans les oxydes par Verwey et coll. ([7]). Le caractère semi-conducteur y apparaît nettement lorsque le nombre de porteurs est faible, c'est-à-dire le nombre de sauts possibles réduit. L'écriture de l'invariance du nombre de sites cristallographiques et celle du nombre global d'électrons sur l'ensemble des niveaux $3d$ et $4p$ permet d'obtenir les relations suivantes, fixant la proportion d'atomes de métal T dans les différents états de valence en fonction du nombre x de lacunes de métal $\square$ dans une formule équiatomique :

$$(1)\qquad \square_x T^{II}_{1-3x} T^{III}_{2x} Te \qquad \left(x < \frac{1}{3}\right),$$

$$(2)\qquad \square_x T^{III}_{2-4x} T^{IV}_{3x-1} Te \qquad \left(x > \frac{1}{3}\right).$$

Dans le cas du tellurure de manganèse, on sait que le domaine de stabilité de la phase est très étroit et correspond sensiblement à MnTe. Si l'on suppose que les niveaux d sont divisés par le champ cristallin en sous-niveaux inférieur $d_\varepsilon(t_{2g})$ et supérieur $d_\gamma(e_g)$, on voit que la présence de quelques atomes Mn^{III} de configuration électronique d^4 créerait une conductibilité de trous au niveau e_g. En effet, le type p est toujours obtenu par les expérimentateurs, et aucune impureté chimique ne semble pouvoir en être rendue systématiquement responsable. La mobilité a été trouvée inférieure à $1/cm^2/V.s$ dans le domaine paramagnétique ([8]).

Dans le cas du tellurure de chrome, les lacunes ne sont pas distribuées au hasard dans les différents plans métalliques perpendiculaires à l'axe c, mais affectent un plan sur deux. Nous devons donc y distinguer deux

catégories différentes de sites cristallographiques : (A) sur les plans lacunaires et (B) sur les plans entièrement occupés. L'étude des moments magnétiques au-dessous du point de Curie a conduit l'un d'entre nous [9] à situer les atomes Cr^{II} sur les plans (A) et les atomes Cr^{III} sur les plans (B) dans la composition $x = 0,25$ (Cr_3Te_4). La relation (1) doit alors être

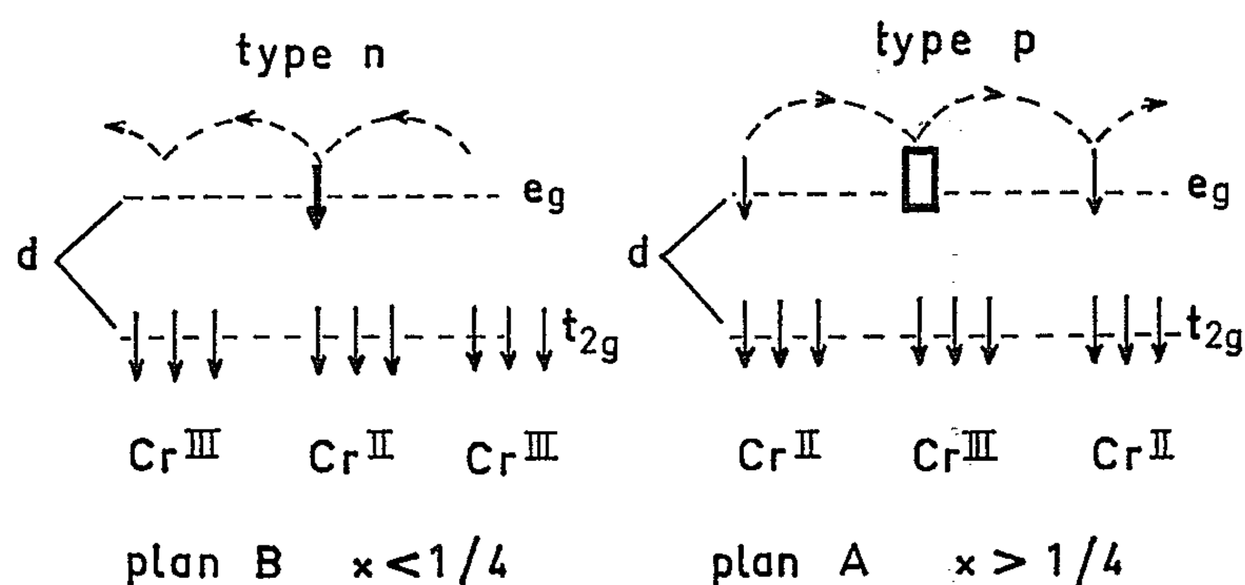


Fig. 1.

modifiée pour tenir compte de la différenciation des sites A et B. La figure 1 illustre ce mécanisme. Le changement de signe de l'effet Seebeck au voisinage de $x = 0,25$ a effectivement été observé par Albers et coll. [10] et le nombre de porteurs y est alors minimal, ce qui explique la semiconductibilité observée par Kieu et coll. [2].

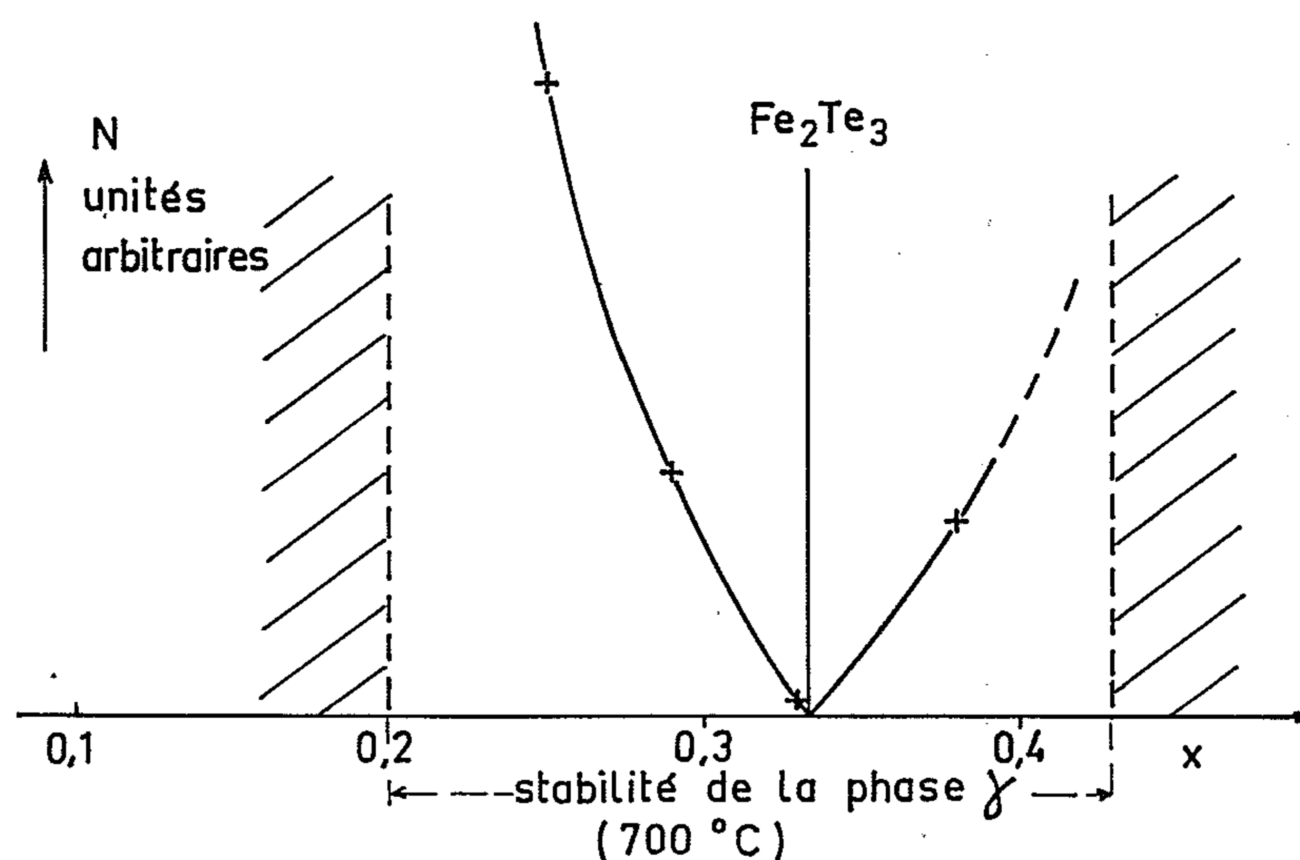


Fig. 2.

Dans le cas du tellurure de fer, les lacunes sont à nouveau distribuées au hasard et les relations (1) et (2) valables. Deux faits expérimentaux méritent une attention particulière. D'une part, ce composé présente un paramagnétisme de Pauli aux températures supérieures au point de Néel [11]. Ceci permet d'apprécier le nombre de porteurs, supposé propor-

tionnel au cube de la susceptibilité, et de confirmer le minimum de la courbe de la figure 2 pour Fe_2Te_3. D'autre part, en dehors de la composition stœchiométrique étudiée par Aramu et coll. ([3]), les échantillons ont toujours été trouvés de type *n*. Ces deux faits montrent que les sous-niveaux t_{2g} et e_g sont ici confondus et forment une bande étroite contenant le niveau de Fermi. Albers et coll. ([12]) avaient rappelé que cette structure de bande était théoriquement possible et l'on sait que la division du niveau *d* est minimale pour la configuration d^5 ([13]). La mobilité est inférieure à 1 $cm^2/V.s$.

L'utilisation des symboles T^{II}, T^{III} et T^{IV} correspondait à l'hypothèse d'électrons *d* fortement liés aux atomes des métaux de transition. En fait, l'existence du paramagnétisme de Pauli nous oblige à modifier ce point de vue puisque les porteurs susceptibles de sauter d'un atome Fe^{II} (ou Fe^{IV}) à un atome Fe^{III} forment un gaz de Fermi-Dirac. Pour préciser ce mécanisme, nous avons utilisé la résonance Mössbauer de l'isotope 57 du fer dans la composition $Fe^{II}_{0,25}$ $Fe^{III}_{0,5}$ Te ou Fe_3Te_4. Le spectre précis de ce composé a pu être obtenu à l'aide d'une source ^{57}Co diffusée dans l'acier inoxydable et qui présente une raie d'émission unique. Nous n'avons observé qu'une seule résonance, correspondant à un déplacement isomérique de 0,55 mm/s par rapport à la source.

Les déplacements isomériques donnés par la littérature ([14]) sont de l'ordre de 0,4 à 0,5 mm/s pour Fe^{III} et 1,2 à 1,4 pour Fe^{II}, de sorte que leur différence est de l'ordre de 0,8 à 0,9 mm/s. Ayant attribué la résonance observée au fer trivalent, des sommes pondérées de courbes de Lorentz nous ont alors permis de conclure que, si la raie Fe^{II} existait, sa distance à la raie Fe^{III} devrait être égale au plus à 0,1 mm/s, ce qui est peu vraisemblable. On sait qu'une raie unique peut exceptionnellement être observée lorsque les configurations Fe^{II} et Fe^{III} permutent à une fréquence supérieure à celle qui sépare les niveaux excités du ^{57}Fe dans chacune d'elles, soit une « fréquence de saut » supérieure à 10 MHz pour la différence de vitesse de 0,8 à 0,9 mm/s. Ito et coll. ([15]) ont admis un processus analogue dans les sites octaédriques de la magnétite.

Le paramagnétisme de Pauli suggère toutefois une autre explication : les électrons *d* de conduction peuvent ne passer auprès des atomes de fer qu'un temps faible par rapport au temps de saut. Ceci entraînerait que les configurations Fe^{II} envisagées ci-dessus ne soient effectivement réalisées que pendant un temps très bref et apparaissent le reste du temps comme des configurations Fe^{III}. Il se pourrait donc que l'absorption due à Fe^{II} soit absolument négligeable devant celle due à Fe^{III} et qu'elle ne puisse être décelée expérimentalement, même si la fréquence de saut est inférieure à 10 MHz. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'on est amené à considérer ainsi l'existence d'un gaz d'électrons faiblement lié dans un semiconducteur par sauts. Un tel état serait proche de l'état métallique.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) C. F. SQUIRE, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 961; E. UCHIDA, H. KONDOH et N. FUKUOKA, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 27.

(2) KIEU VAN CON et J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2823.

(3) F. ARAMU et P. MANCA, *Nuovo Cimento*, 33, 1964, p. 1025.

(4) J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3219.

(5) W. B. PEARSON, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 886.

(6) A. Z. MEN'SHIKOV et S. A. NEMNONOV, *Fiz. Met. Metallov.*, 10, 1960, p. 390; avec L. B. MISHCHENKO, *Ibid.*, 14, 1962, p. 383.

(7) E. J. W. VERWEY, P. W. HAAYMAN, F. C. ROMEYN et G. W. VAN OOSTERHOUT, *Philips Res. Rep.*, 5, 1950, p. 173.

(8) J. D. WASSCHER, A. M. SEUTER et C. HAAS, *Phys. Semicond.* (Int. Conf., Paris, 1964), Dunod, Paris, 1964, p. 1269.

(9) J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1756.

(10) W. ALBERS et C. HAAS, *Phys. Semicond.* (Int. Conf., Paris, 1964), Dunod, Paris, 1964, p. 1261.

(11) J. P. SUCHET et J. SERRE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3890.

(12) W. ALBERS et C. HAAS, *Phys. Lett.*, 8, 1964, p. 300.

(13) L. E. ORGEL, *An introduction to transition-metal chemistry*, Methuen, Londres, 1960, p. 45.

(14) V. I. GOL'DANSKII, *The Mössbauer effect and its applications in chemistry*, Consultants Bureau, New York, 1964.

(15) A. ITO, K. ONO et Y. ISHIKAWA, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 1465.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
C. N. R. S., Bellevue
et *Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet des neutrons rapides sur le pouvoir thermoélectrique du germanium mesuré aux basses températures.* Note (*) de M. NGUYEN VAN DONG, transmise par M. Francis Perrin.

La contribution des phonons au pouvoir thermoélectrique du germanium est étudiée entre 16 et 100°K après une irradiation par des neutrons rapides et après un recuit isotherme. L'étude met en lumière l'existence et les propriétés des amas de défauts créés par le bombardement.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié entre 16 et 100°K la conductivité thermique de réseau du germanium irradié par des neutrons rapides. La forte diminution de la conductivité thermique aux basses températures et le déplacement de son maximum vers les hautes températures ont été attribués à la formation dans le cristal des amas de lacunes et d'interstitiels, qui dispersent les phonons de grande longueur d'onde avec un temps de relaxation constant, indépendant de la pulsation et de la température.

Dans le travail présent, nous étudions l'action des neutrons rapides sur le pouvoir thermoélectrique du germanium mesuré dans le même intervalle de température. Cette étude permet de mettre en évidence le rôle des amas de défauts dans le processus d'interaction entre phonons de grande longueur d'onde et porteurs de charge.

Considération théorique. — Il est établi qu'aux basses températures, le pouvoir thermoélectrique du germanium [[2], [3]] se compose de deux termes additifs

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_\varphi. \tag{1}$$

Le premier terme α_e est dû à la contribution électronique; le deuxième terme α_φ résulte de la contribution des phonons, appelée couramment « phonon-drag ».

L'expression de α_e s'écrit sous une forme simple

$$\alpha_e = \frac{k}{q}\left(\frac{5}{2} + s + \frac{\xi}{kT}\right). \tag{2}$$

Dans cette expression, s est une constante caractérisant le mode de dispersion des porteurs. Pour le mode de dispersion par les phonons acoustiques, $s = -1/2$ et pour le mode de dispersion par les impuretés ionisées, $s = -3/2$ (basses températures). ξ est la hauteur du niveau de Fermi dans la bande interdite par rapport au bas de la bande de conduction, ou au sommet de la bande de valence, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et q la charge de l'électron. Dans le cas non dégénéré, la statistique de Maxwell-Boltzmann permet de déterminer aisément ξ.

Le terme α_φ dû à la contribution des phonons s'exprime par la relation de Herring ([4])

$$\alpha_\varphi = \frac{1}{T}\,\frac{m_n c^2 F}{q}\,\frac{\tau_\varphi}{\tau_n}, \tag{3}$$

où τ_φ désigne le temps de relaxation des phonons de grande longueur d'onde, c leur vitesse de propagation, τ_c le temps de relaxation des porteurs libres (électrons ou trous), m_n leur masse effective, F un coefficient représentant la proportion de la quantité de mouvement des phonons

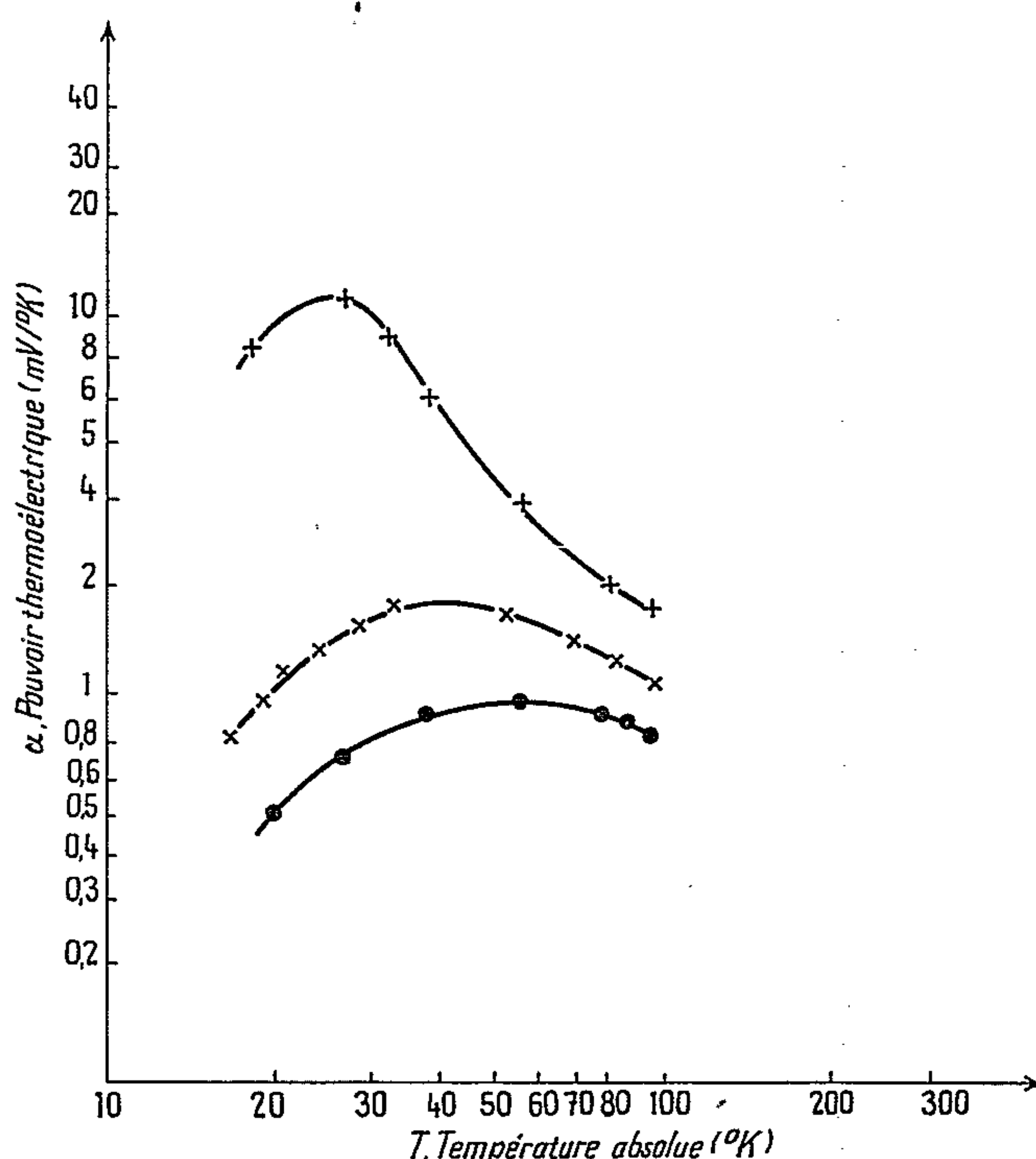


Fig. 1. — Pouvoir thermoélectrique du germanium avant et après irradiation par des neutrons de fission ($\emptyset = 5.10^{17}$ n/cm²).

+ Avant irradiation (cristal type N);

● Après irradiation aux neutrons avec $\emptyset = 5.10^{17}$ n/cm² (devenu de type P);

× Après recuit à 100°C pendant 80 h (type P).

transmise aux porteurs. Il est à noter que τ_φ est beaucoup plus grand que le temps de relaxation figurant dans l'expression de la conductivité thermique.

Dans l'expression (3), seuls les phonons relatifs aux modes longitudinaux contribuent au pouvoir thermoélectrique. En adoptant pour τ_φ la loi $1/\tau_\varphi \sim T^3\omega^2$ (ω étant la pulsation), Herring montre que α_φ varie avec la température comme

$$\alpha_\varphi \sim T^{-\eta}. \tag{4}$$

L'exposant η est égal à 3,5 dans le cas d'un cristal parfait infini. L'effet des parois ou des joints de grains a pour conséquence de diminuer η.

Aux très basses températures, la dispersion des phonons par les parois du cristal devient importante et la relation (4) cesse d'être valable. Comme dans le cas de la conductivité thermique, α_φ présente un maximum, puis décroît avec la température.

La relation (3) a été établie pour un cristal pur. Une concentration importante des porteurs libres a pour effet de diminuer α_φ, comme l'ont prouvé les expériences de Geballe et Hull (3). Dans ce cas, l'expression de α_φ s'écrit

$$\alpha_\varphi = \alpha_{\varphi_0} \frac{1}{1 + \frac{3nq\,\alpha_{\varphi_0}}{N_\varphi k}}. \tag{5}$$

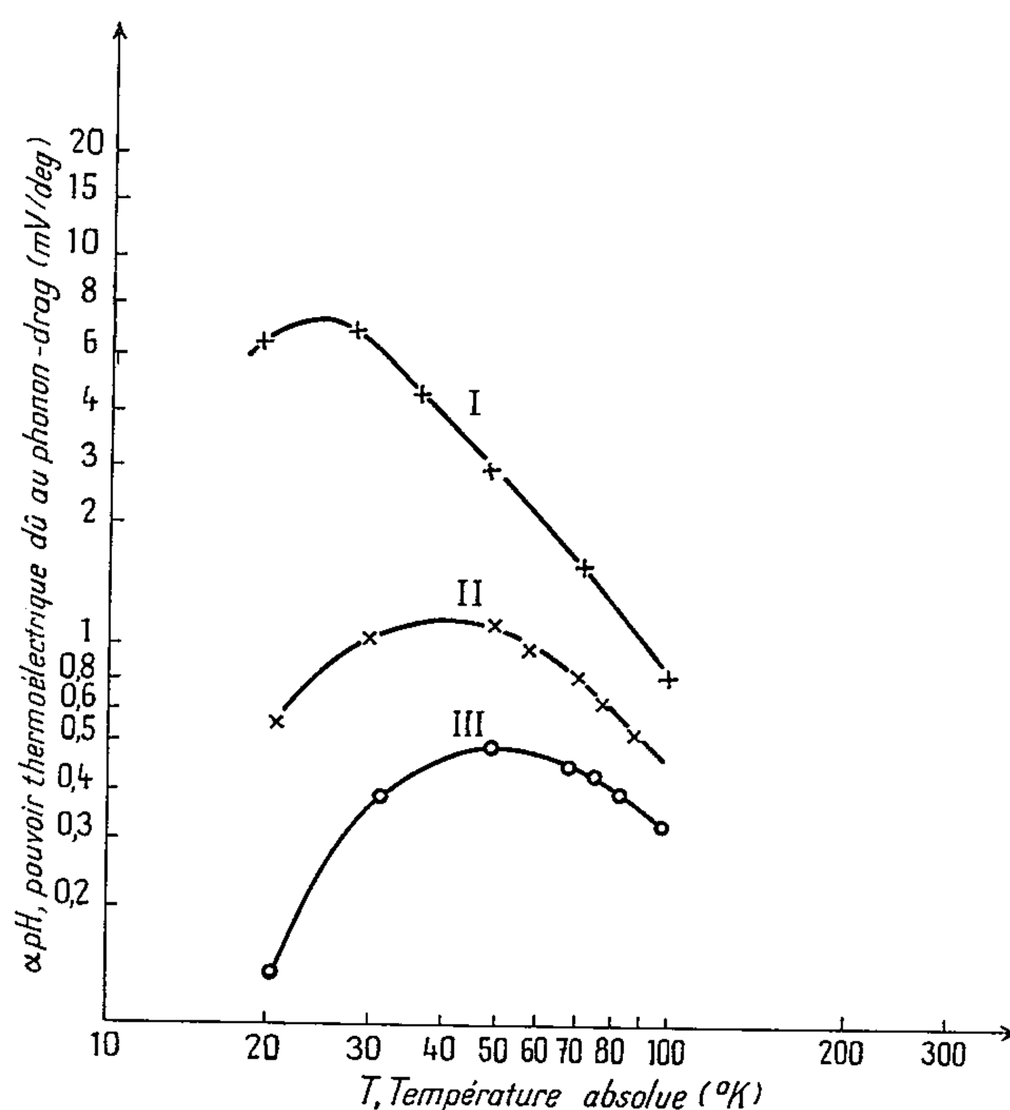


Fig. 2. — Pouvoir thermoélectrique dû au « phonon-drag » après irradiation par des neutrons de fission ($\varnothing = 5.10^{17}$ n/cm²).
I. Avant irradiation;
II. Après irradiation par neutrons;
III. Après recuit à 100°C pendant 80 h.

Dans cette expression, α_{φ_0} est donné par (3), n désigne la densité des porteurs libres (électrons ou trous), N_φ la densité des phonons pouvant interagir avec les porteurs, égale approximativement à N_c ou à N_v, densités effectives des états dans la bande de conduction ou dans la bande de valence.

Résultats expérimentaux. Discussion. — La figure 1 représente le pouvoir thermoélectrique du germanium entre 16 et 100°K pour trois états : avant irradiation, après irradiation par des neutrons de fission avec une dose de 5.10^{17} n/cm² et après recuit sous vide à 100°C pendant 80 h. Le cristal

qui était de type N avant irradiation est converti en type p avec une forte concentration de trous égale à $1,7.10^{17}$ cm^{-3} à 300°K. Il est très significatif d'observer qu'après recuit, le pouvoir thermoélectrique mesuré à la température ambiante reste pratiquement inchangé, alors que dans le domaine de température considéré, il présente une remontée assez nette. Pour interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons représenté sur la figure 2 le pouvoir thermoélectrique dû au « phonon-drag » déduit des formules (1) et (2). Dans le cas du cristal irradié et recuit, le terme α_e de la contribution électronique est calculé en tenant compte de la position et de la nature des niveaux accepteurs produits par l'irradiation ([5]). La diminution très importante de α_φ après bombardement doit être interprétée à partir de la relation (5). Elle résulte de deux effets : l'introduction d'un nombre important de trous (effet électronique) et la formation des amas des défauts ayant pour conséquence de modifier le processus de dispersion des phonons (effet géométrique). Le dernier effet est mis en évidence par un recuit à 100°C, recuit qui fait disparaître un nombre important de défauts de grandes dimensions, d'après l'étude de la conductivité thermique ([5]), sans modifier la concentration des trous.

Conclusion. — Les résultats fournis par les mesures aux basses températures sur le pouvoir thermoélectrique du germanium irradié par des neutrons rapides sont qualitativement en accord avec la théorie de Herring. Ils confirment en outre les résultats déjà obtenus sur l'étude de la conductivité thermique ([1]), à savoir la création des amas de défauts par les neutrons rapides.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) Nguyen Van Dong, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1091.
([2]) H. P. R. Frederikse, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 248.
([3]) T. H. Geballe et G. W. Hull, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1134.
([4]) C. Herring, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1163; C. Herring, *Semiconductors and Phosphors*, Vieweg, Braunschweig, 1958, p. 184.
([5]) Nguyen Van Dong et Pham Ngu Tung Jr, *Electronics and Control*, 15, n° 6, 1963, p. 547.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Service d'Électronique Physique).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *L'influence de l'interaction dans l'état final sur les facteurs de forme du deuton dans les désintégrations provoquées.* Note (*) de MM. **J.-Louis Ballot** et **François Becker**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Généralités et définitions diverses. — Dans nos deux précédentes Notes [1], nous avons défini la section efficace dans les désintégrations provoquées ainsi que l'élément de matrice intervenant. Cependant, dans le calcul de cet élément de matrice, l'interaction dans l'état final avait été négligée; aussi, nous proposons-nous de présenter le calcul de l'influence de cette interaction sur les facteurs de forme

Nous avions défini : [formule (3) de notre première Note]

$$(1)\qquad \langle f|\mathrm{T}|i\rangle = \int \psi_f^*(\vec{r})\left[\langle r_{\mathrm{N}}\rangle e^{\frac{i\vec{\mathrm{K}}_f.\vec{r}}{2}} + \langle r_{\mathrm{N}'}\rangle e^{-\frac{i\vec{\mathrm{K}}_f.\vec{r}}{2}}\right]\psi_d(r)\,d\vec{r}$$

(les notations sont les mêmes que celles utilisées précédemment). Dans le cas présent, il convient de remplacer la formule (5) de la première Note par [2] :

$$(2)\quad \begin{cases} \psi_{\mathrm{S}}^{\mathrm{M}} = \displaystyle\sum_{jll'} \sum_{\substack{nn'\\ mm'}} \sqrt{4\pi(2l'+1)}\,(2j+1)\,(-1)^{l+l'}\mathrm{A}_{l'ljs}(k,r)\,\mathrm{D}^{l}_{m'n}(\hat{k})\begin{pmatrix} l & s & j\\ n & n' & -m\end{pmatrix},\\ \qquad\qquad \begin{pmatrix} l' & s & j\\ 0 & \mathrm{M} & -m\end{pmatrix}\mathrm{Y}_{l'}^{m'}(\vec{r})\chi_s^{n'}, \end{cases}$$

$\mathrm{D}^{l}_{m'n}(\hat{k})$ est l'opérateur des rotations, où

$$\mathrm{A}_{l'ljs} = \sum_{\lambda} i^{\lambda}\, e^{\pm i\delta_{\lambda j}}\,\mathrm{U}_{l'\lambda}\mathrm{U}_{\lambda l}\mathrm{A}_{lj\lambda s}(k,r),$$

avec

U =

$\lambda \backslash l$	$(j-1)$	j	$(j+1)$
α	$\cos\varepsilon_j$	0	$\sin\varepsilon_j$
β	0	1	0
γ	$-\sin\varepsilon_j$	0	$\cos\varepsilon_j$

(s caractérise l'état de spin final (singulet ou triplet), j, le moment angulaire total et λ le moment angulaire couplé par la force tenseur); Fonction d'onde tenant compte d'une interaction décrite par les déphasages $\delta_{\lambda j}^{(s)}$ et les paramètres de couplages ε_j dus à la force tenseur. [On vérifie bien que lorsque $\delta_{\lambda j}$ et $\varepsilon_j = 0$, la formule (2) redonne la formule (5) de la première Note.] La forme particulière des fonctions $\mathrm{A}_{lj\lambda s}$ sera prise égale à leur forme asymptotique, en ajoutant un facteur de cut-off pour assurer la convergence des intégrales à l'origine; ce qui conduit à [3]

$$\mathrm{A}_{lj\lambda s} \simeq \cos\delta_{\lambda j}^{(s)} j_l(kr) + (1 - e^{-\varepsilon r})^{l+1}\sin\delta_{\lambda j}^{(s)} n_l(kr).$$

Pour la fonction d'onde du deuton, la formule (6) de la première Note peut être conservée, à condition d'utiliser le développement de l'opérateur $S_{NN'}$ en ondes partielles :

$$S_{NN'} = \sqrt{32\pi} \sum_{m\mu} (-1)^{1+M'} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ m & \mu & -\mu' \end{pmatrix} \sqrt{3}\, Y_2^m(\hat{r})\, \chi_1^{\mu}.$$

2. Les facteurs de forme. — *Méthode de calcul.* — Contrairement à ce que nous avions précédemment fait, nous avons développé toutes les ondes planes en ondes partielles, puis nous avons utilisé le théorème de Wigner-Eckart ([4]), enfin, nous avons effectué les sommations sur les symboles $3j$ en utilisant leurs propriétés de symétrie ([5]).

Définition des facteurs de forme. — Le calcul qui vient d'être décrit dans ses grandes lignes, conduit sans trop de difficultés à :

$$(3)\quad \frac{1}{3}\int \left|\langle f | T | i \rangle\right|^2 d\Omega_k = (|a_N|^2 + |a_{N'}|^2)\, F_{a_1} + \left(\vec{b}_N^2 + \vec{b}_{N'}^2\right) F_{b_1} + (b_N^2 n_{N_0}^2 + b_{N'}^2 n_{N'_0}'^2)\, F'_{b_1}$$
$$+ 2\,\mathrm{Re}\, a_N^* a_{N'} F_{a_2} + 2\,\mathrm{Re}\, b_N^* b_{N'} \vec{n}_N \vec{\vec{T}}_b \vec{n}_{N'}$$

avec

$$\vec{\vec{T}}_b = \vec{\vec{1}}\,(T_{1b}) + \delta\nu_0\, \delta\nu'_0\, T_{0b},$$

F_{a_1}, F'_{b_1}, F_{b_1}, F_{a_2}, $\vec{\vec{T}}_b$ sont les facteurs de forme cherchés. Ils sont donnés par les développements suivants

$$(4a)\quad F_{a_1} = \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_l \sum_j (2j+1) \left[\sum_{l'} |S_{ll'j1l}|^2 + \sum_{l'l^+} (2l^+ + 1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |D_{ll'j1l^+}|^2 \right]$$
$$+ \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_l A(2) \sum_{l'\lambda'\lambda^+} \sqrt{(2l'+1)(2\lambda'+1)} \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (2\lambda^+ + 1)$$
$$\times \left[15\,(2l^+ + 1)\, i^{l^+ - \lambda^+} \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} B(2)\, D^*_{ll'j1l^+} D_{l\lambda'j'1\lambda^+} \right.$$
$$\left. + \sqrt{15}\, 2\,\mathrm{Re} \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} i^{l-\lambda^+} S^*_{ll'j1l^+} D_{l\lambda'j'1\lambda^+} \right];$$

$$(4b)\quad F_{b_1} = \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_l \left\{ \frac{2}{3} \sum_j (2j+1) \left[\sum_{l'} |S_{ll'j1l}|^2 + \sum_{l'l^+} (2l^+ + 1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |D_{ll'j1l^+}|^2 \right] \right.$$
$$\left. + (2l+1) \left[|S_{lll0l}|^2 + \sum_{l^+} (2l^+ + 1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |D_{lll0l^+}|^2 \right] \right\}$$
$$+ \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_l (-1)^l \left\{ \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{2}} \sum_{l^+\lambda^+l'} B(2)\,(2l^+ + 1)\,(2\lambda^+ + 1)\, i^{l^+ - \lambda^+} \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right.$$
$$\times \left[(2l+1)\, D^*_{lll0l^+} D_{lll0\lambda^+} - \sum_j \frac{(2j+1)}{3} D^*_{ll'j1l^+} D_{ll'j1\lambda^+} \right]$$
$$+ 2\,\mathrm{Re} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{l^+\lambda^+l'} (2l^+ + 1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 i^{l^+ - l}$$
$$\left. \times \left[(2l+1)\, S^*_{lll0l} D_{lll0l^+} - \frac{1}{3} \sum_j (2j+1)\, S^*_{ll'j1l} D_{ll'j1l^+} \right] \right\}$$

$$- \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_{l} \left\{ \sum_{l' \lambda' l^+ \lambda^+} A(2) \sqrt{(2l'+1)(2\lambda'+1)(2\lambda^+ +1)} \begin{pmatrix} l & \lambda' & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right.$$

$$\times \left[B(2)(2l^+ +1) \begin{pmatrix} l & \lambda & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D^{\star}_{ll' j 1 l^+} i^{l^+ - \lambda^+} D_{ll' j' 1 \lambda^+} \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{\sqrt{15}} 2 \operatorname{Re} \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} i^{l + \lambda^+} S^{\star}_{ll' j 1 l} D_{l\lambda' j 1 \lambda^+} \right] \right\}$$

$$- \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_{l} (-1)^l \sum_{\substack{l' j j' \\ l^+ \lambda^+}} \left\{ \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left[(2\lambda^+ +1)^{-1} \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} S^{\star}_{l\lambda' j' 1 l} S_{ll' j 1 l} \right. \right.$$

$$\left. + \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D^{\star}_{ll' j 1 \lambda^+} D_{l\lambda j' 1 \lambda^+} \right]$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{15}} 2 \operatorname{Re} \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\times \left[i^{l + l^+} S^{\star}_{ll' j 1 l} D_{l\lambda' j' 1 \lambda^+} \right.$$

$$\left. \left. + 5 B(2)(2^{l^+} +1) i^{l^+ - \lambda^+} D^{\star}_{ll' j 1 l^+} D_{l\lambda' j' 1 \lambda^+} \right] \right\}$$

$$\times \left[A(2) \sqrt{(2l'+1)(2\lambda'+1)} \begin{pmatrix} l & \lambda^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (2\lambda^+ +1) \right];$$

(4 c) F'_{b_1} = deuxième parenthèse + quatrième parenthèse de F_{b_1},

(4 d) $$F_2 = \sum_{l} (-1)^l (F_{a_1})_l,$$

(4 e) $$T_{1b} = \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_{l} (-1)^l$$

$$\times \left\{ \frac{2}{3} \sum_{j} (2j+1) \left[\sum_{l'} |S_{ll' j 1 l}|^2 + \sum_{l^+ l'} (2l^+ +1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |D_{ll' j 1 l^+}|^2 \right] \right.$$

$$\left. - (2l+1) \left[|S_{ll0ll}|^2 + \sum_{l^+} (2l^+ +1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |D_{lll0l^+}|^2 \right] \right\}$$

$$- \frac{(4\pi)^2}{3} \sum_{l} (-1)^l$$

$$\times \left\{ (-1)^l \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{2}} \sum_{l' l^+ \lambda^+} (2l^+ +1)(2\lambda^+ +1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} i^{l^+ - \lambda^+} \right.$$

$$\times \left[(2l+1) D_{lll0l^+} D^{\star}_{lll0\lambda^+} + \frac{1}{3} \sum_{j} (2j+1) D^{\star}_{ll' j 1 l^+} D_{ll' j 1 \lambda^+} \right]$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} (2l^+ +1) \begin{pmatrix} l & l^+ & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 i^{l^+ - l}$$

$$\left. \times \left[(2l+1) S^{\star}_{lll0l} D_{lll0l} + \frac{1}{3} \sum_{j} (2j+1) S^{\star}_{ll' j 1 l} D_{ll' j 1 l^+} \right] \right\}$$

$$+ \sum_{l} (-1)^l [(3^{\text{ième}} + 4^{\text{ième}}) \text{ parenthèses de } F_{b_1}];$$

(4 *f*) $T_{0b}=$ deuxième parenthèse de $T_{1b}+\sum_{l}(-1)^{l}$[quatrième parenthèse de F_{b_1}],

$$\text{avec}\quad B(2)=\frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{3}}\begin{Bmatrix}\lambda^+ & l^+ & 2\\ 2 & 2 & l\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}l^+ & \lambda^+ & 2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix},$$

$$A(2)=\sum_{j\text{ et }j'}(2j+1)(2j'+1)(-1)^{j+j'}\begin{Bmatrix}l' & 1 & j\\ 2 & j' & 1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}2 & j' & j\\ 1 & l' & \lambda'\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}2 & l' & \lambda'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix},$$

$$S_{ll'jsl+}=\int_0^\infty A^{*}_{ll'js}(k, r)\,u(r)\,j_{l+}\left(\frac{K_f r}{2}\right)r\,dr$$

$$\text{et}\quad D_{ll'jsl+}=\int_0^\infty A^{*}_{ll'js}(k, r)\,w(r)\,j_{l+}\left(\frac{K_f r}{2}\right)r\,dr.$$

On peut alors vérifier aisément qu'à la limite sans interaction dans l'état final,

$$F_{a_1}\rightarrow F_1;\quad F_{b_1}\rightarrow F_1;\quad F'_{b_1}\rightarrow 0;\quad F_{a_2}\rightarrow F_2;\quad \overset{\rightrightarrows}{T}_b\rightarrow \overset{\rightrightarrows}{T},$$

F_1, F_2 et $\overset{\rightrightarrows}{T}$ sont définis dans notre première Note.

Cette remarque permet d'écrire l'interaction globale sous une forme dont le développement est beaucoup plus rapidement convergent que celui qui est présenté dans les formules (4). En effet, il suffit d'écrire

$$\frac{1}{3}\int\left|\langle f|\,T\,|i\rangle\right|^2 d\Omega_k=[\text{Résultat sans interaction dans l'état final}]$$
$$+\sum_{l}[\text{Résultat avec interaction — Résultat sans interaction}]_l.$$

Les détails des calculs ainsi que les conclusions qu'on peut en tirer seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) J. L. Ballot et F. Becker, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4488 et 4714.

(2) J. J. De Swart, *Physica*, 25, 1959, p. 233.

(3) M. Gourdin et A. Martin, *Nuov. Cim.*, 14, 1959, p. 722.

(4) M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley and Sons.

(5) A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris.

(*Institut du Radium, Laboratoire de Physique théorique,*
B. P. nº 1, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des niveaux nucléaires du bismuth* 212 (ThC) *excités dans la désintégration* α *de l'astate* 216. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Briand** et **Pierre Chevallier**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude par observation de la structure fine α des niveaux du ^{212}Bi (ThC) excités lors de la désintégration α de ^{216}At. Huit raies de structure fine α nouvelles ont été mises en évidence. Les niveaux de ^{212}Bi ainsi obtenus sont comparés avec ceux déjà connus par l'étude de la transition ^{212}Pb (ThB) $\xrightarrow{\beta}$ ThC.

Les niveaux du ^{212}Bi ont été étudiés par spectrographie magnétique des électrons de conversion émis dans la désintégration du ThB ([1]). Les résultats de travaux plus récents obtenus par spectrographie d'électrons, spectrographie γ en coïncidence et par corrélation angulaire [([2]) à ([5])] sont résumés dans le tableau de la figure 4. Le ^{212}Bi est également formé dans la transition $^{216}\text{At} \xrightarrow{\alpha} {}^{212}\text{Bi}$ mise en évidence par Meinke et coll. ([6]) en 1951. L'étude de cette transition caractérisée par une raie α unique de 7,790 MeV, observée avec une chambre d'ionisation, ne donnait aucune indication sur les niveaux excités du ^{212}Bi (*fig.* 1). Nous avons repris l'étude de cette transition à l'aide de techniques de détection plus récentes et mis en évidence l'existence d'une structure fine α.

Fig. 1. — Série radioactive de ^{224}Ac.

Dispositifs expérimentaux. — Le ^{216}At est étudié sur une source de ^{224}Ac en équilibre avec ses descendants ^{220}Fr et ^{216}At. Les sources de ^{224}Ac utilisées sont préparées suivant une méthode décrite en détail dans ([7]), par collection sous vide, sur des feuilles de nickel ou d'aluminium de 5 μ, des atomes de recul émis dans la désintégration α du ^{228}Pa. Ce dernier est obtenu par réaction (*p*, 5 *n*) à 40 MeV sur le ^{232}Th, séparé, ainsi que ses autres isotopes, par le thenoyltrifluorure-acétone (T. T. A.) et déposé sur une feuille de platine. Les détecteurs α utilisés sont des détecteurs à jonction au silicium (Ortec) de 50 et 100 mm² et dont la résolution nominale est de l'ordre de 20 keV.

Résultats. — La figure 2 présente le spectre α direct obtenu avec une source couverte par un mince film de collodion, afin d'éviter la contamination par recul, sur le détecteur, de ^{220}Fr et ^{216}At. Six raies α de structure fine apparaissent dans la queue de la raie la plus intense. La résolution de ces raies est de 30 keV environ (« Straggling » des particules α dans le collodion et la zone morte du détecteur, taux de comptage trop élevé).

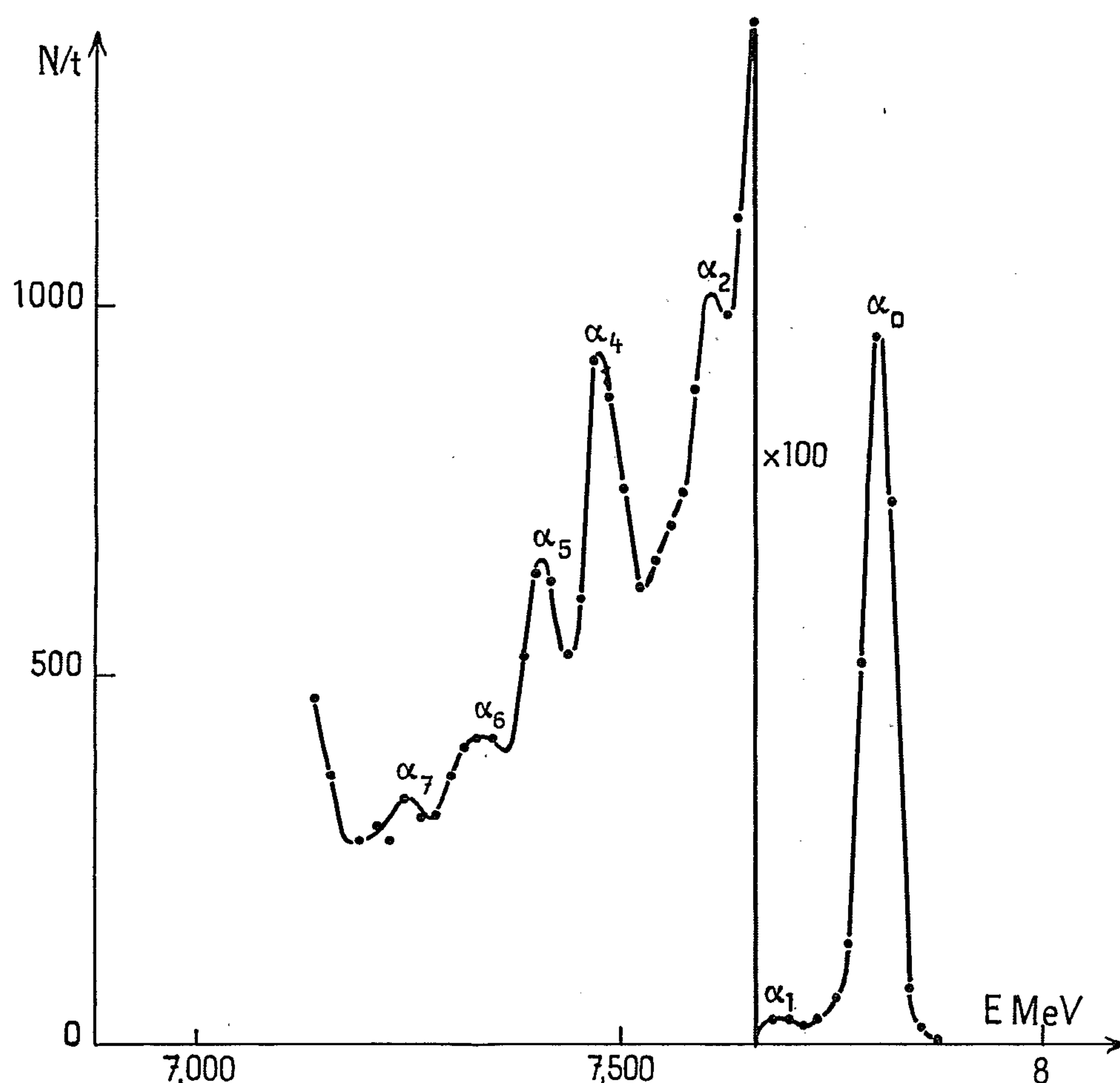


Fig. 2. — Spectre direct de ^{216}At.

Afin de déterminer les énergies avec plus de précision et d'étudier les raies se trouvant dans la zone d'énergie de $E\alpha_2$, nous avons tracé le spectre α en coïncidence avec tous les rayons γ d'énergie supérieure à 40 keV. Les avantages de cette méthode sont les suivants :

— Diminution considérable du fond;

— Élimination de la raie fondamentale α_0 et par conséquent de sa queue.

Par contre, les rapports d'intensités relatives ne sont pas donnés par cette expérience. Un de ces spectres en coïncidence est présenté (*fig.* 3).

Les raies de structure fine apparaissent nettement et en particulier deux raies qui n'avaient pas été séparées en spectrographie directe α_2 et α_3. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau de la figure 4.

Discussion des résultats :

— On note tout d'abord l'existence d'un niveau de 415 keV qui peut être assimilé au niveau de 415 keV excité dans la désintégration β du ThB; l'erreur sur l'énergie du niveau est de l'ordre de 5 à 6 keV.

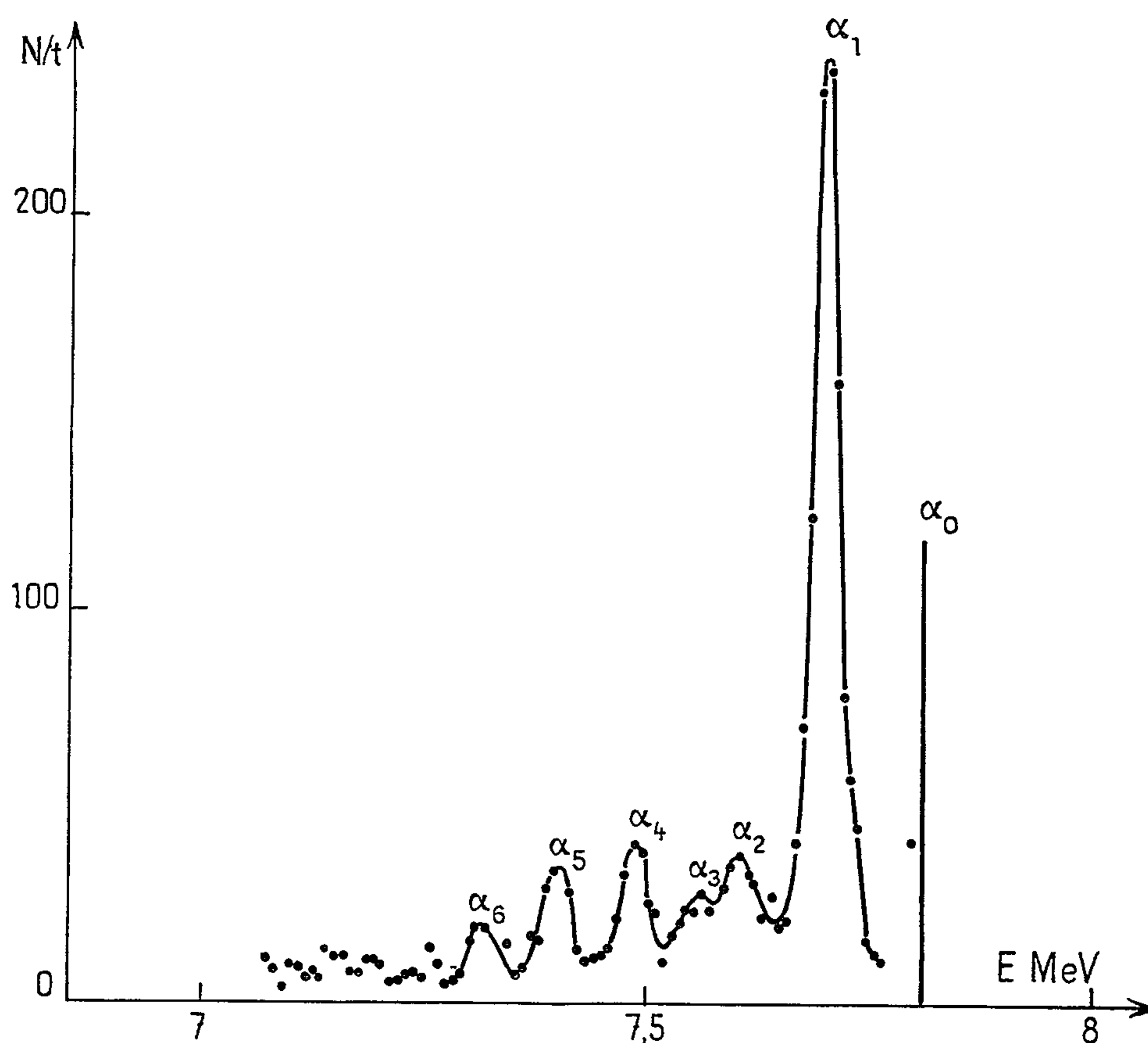


Fig. 3. — Spectre α en coïncidence avec les rayons γ.

— L'énergie du niveau excité par α_3 est connue avec une précision moins bonne (valeur moyenne : 240 $\pm$ 8,5 keV). Il s'agit très probablement du niveau de 238 keV du schéma de gauche.

— On n'observe pas de niveau excité à 300 keV, mais par contre α_1 excite très fortement un niveau de 115 keV. Aucun argument ne justifiant l'existence de ce niveau dans la désintégration ThB $\rightarrow$ ThC (absence de coïncidences β-γ entre le rayon γ de 300 keV et les rayons β), nous pensons que la cascade bien connue 115-300 se trouve inversée.

L'ensemble des résultats ici présentés ne permet pas d'aller valablement plus avant dans la connaissance des niveaux excités de ^{212}Bi. D'autres

expériences de coïncidences γ-α et α-γ multidimensionnelles, en voie d'achèvement permettront peut-être la détermination du spin et de la parité des niveaux nouveaux. La discussion sur la systématique α (facteurs d'empêchement) et sur l'origine des niveaux (identification des mélanges de configurations) pourra alors être menée avec plus de fruit ([8]).

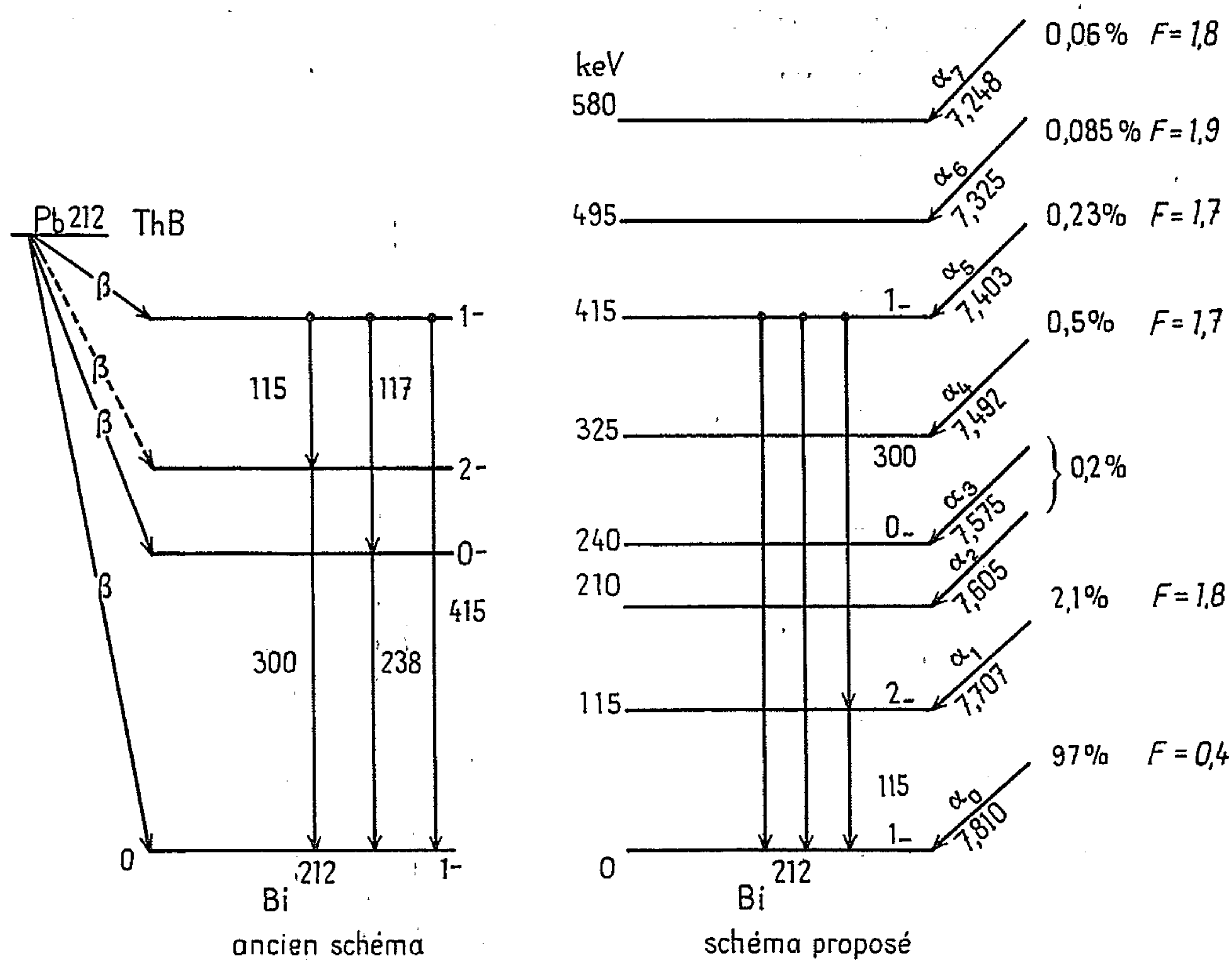


Fig. 4.

(*) Séance du 12 avril 1965.

([1]) J. Surugue, *Thèse*, Paris, 1936.

([2]) A. I. Zhernovoi, E. M. Krisiuk, G. D. Latyshev, A. S. Remennyi, A. G. Sergeev et V. I. Fadeev, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 5, n° 4, 1957, p. 563.

([3]) E. M. Krisiouk, A. G. Sergeyev, G. D. Latyshev et V. D. Vorobyov, *Nucl. Phys.*, 4, 1957, p. 579.

([4]) P. G. Roetling, W. P. Ganley et G. S. Klaiber, *Nucl. Phys.*, 20, 1960, p. 347.

([5]) M. Giannini, D. Prosperi et S. Sciuti, *Nuovo Cimento*, 21, n° 3, 1961, p. 430.

([6]) W. W. Meinke, A. Ghiorso et G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, 81, n° 5, 1951, p. 782.

([7]) J. P. Briand et M. Lefort, *Phys. Rev. Lett.*, 10, n° 1, 1964, p. 90.

([8]) M. Lefort, G. Simonoff et X. Tarrago, *Nucl. Phys.*, 25, 1961, p. 216.

(*Institut du Radium, Laboratoire Curie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité du nitrate de potassium dans les mélanges eau-dioxanne.* Note (*) de Mlle **Marguerite Quintin** et M. **Jean-Claude Justice**, présentée par M. Georges Champetier.

La conductibilité du nitrate de potassium a été mesurée à 25,000 ± 0,002°C dans les mélanges eau-dioxanne dans un domaine de constantes diélectriques variant de 78,54 à 12,2. Les résultats expérimentaux exploités à l'aide de la théorie de Fuoss-Onsager ont permis de déterminer les constantes d'association, la conductibilité équivalente limite et la distance minimale d'approche des ions dans chaque mélange.

La théorie de la conductibilité des électrolytes symétriques de Fuoss-Onsager [1] permet de déterminer la conductibilité équivalente limite Λ^0, la distance minimale d'approche, $\mathring{a}$, anion-cation et la constante d'association, K_a, de l'électrolyte dans le solvant considéré. Elle a été vérifiée pour un certain nombre de systèmes électrolyte-solvant, en particulier pour les halogénures alcalins dans les mélanges eau-dioxanne [2].

Comme tous les sels de potassium des monoacides oxygénés, le nitrate de potassium dans l'eau présente des anomalies, tant du point de vue de la conductibilité que du coefficient d'activité; anomalies qu'on a tenté d'expliquer par l'existence d'une association [3]. Étant donné la valeur élevée de la constante diélectrique, ce phénomène est assez peu probable du point de vue théorique, et, de toutes façons, le pourcentage des ions associés est certainement faible et sa détermination expérimentale peu précise.

Il nous a paru intéressant de reprendre le problème du nitrate de potassium, mais dans des mélanges eau-dioxanne en faisant varier très largement la constante diélectrique du solvant. La comparaison des constantes d'association déterminées dans ce cas à celles obtenues pour les halogénures alcalins dans les mêmes mélanges doit pouvoir permettre de conclure au comportement probable du nitrate de potassium dans l'eau pure.

Les mesures de conductibilité sont effectuées à 0,01 % près en courant alternatif ($1\ \text{kHz} < N < 10\ \text{kHz}$) avec un pont Jones [4]. Les cellules de conductibilité du modèle décrit par Hnizda et Kraus [5] sont étalonnées par rapport à une cellule de constante égale à 1 environ, elle-même étalonnée à partir de solutions de chlorure de potassium dans l'eau [6].

Le nitrate de potassium, recristallisé cinq fois dans l'eau de conductibilité, est fondu avant chaque pesée. Le dioxanne est purifié selon la méthode décrite par Lind et Fuoss [7]. Les concentrations sont déterminées par pesée en tenant compte de la correction de poussée de l'air.

La densité et la viscosité de chaque solvant sont mesurées. La constante diélectrique est obtenue à partir du pourcentage en dioxanne par interpolation sur des courbes expérimentales publiées antérieurement [8]. Les solutions sont maintenues à température constante, 25 ± 0,002°C,

TABLEAU I.

$10^4 \times C$ (mole.l^{-1}).	Λ (cm^2.ohm^{-1}.équiv^{-1}).	$\Delta\Lambda$ (*)
	D (**) = 55,3.	
173,367.....	76,94	0,01
110,192.....	78,57	−0,03
88,961.....	79,33	0,01
55,893.....	80,73	0,00
37,664.....	81,70	−0,05
27,248.....	82,51	0,05
	D = 42,0.	
95,438.....	61,020	0,004
76,395.....	61,777	0,000
43,006.....	63,532	−0,001
27,514.....	64,646	−0,020
14,268.....	65,997	0,017
	D = 33,8.	
52,498.....	53,242	−0,001
38,544.....	54,260	0,001
26,827.....	55,338	−0,001
12,264.....	57,215	0,000
	D = 27,1.	
49,139.....	45,990	0,010
36,837.....	47,075	−0,023
25,838.....	48,388	0,005
16,634.....	49,812	0,013
7,706.....	51,735	−0,007

$10^4 \times C$ (mole.l^{-1}).	Λ (cm^2.ohm^{-1}.équiv^{-1}).	$\Delta\Lambda$ (*)
	D = 22,8.	
40,422......	39,448	−0,014
30,685......	40,787	0,070
23,330......	42,016	0,003
15,787......	43,639	−0,027
7,683......	46,181	0,011
	D = 18,2.	
38,008......	32,25	−0,02
30,669......	33,41	0,02
23,265......	34,87	0,02
16,302......	36,69	−0,02
10,490......	38,83	−0,02
6,344......	40,98	0,02
	D = 15,3.	
17,827......	30,78	−0,01
14,867......	31,80	0,01
11,953......	33,00	0,00
8,651......	34,74	−0,01
4,604......	37,85	0,00
	D = 12,2.	
24,834......	20,14	−0,04
19,333......	21,44	0,04
13,851......	23,25	0,03
9,140......	25,56	−0,06
4,167......	29,97	0,02

(*) $\Delta\Lambda = \Lambda_{exp} - \Lambda_{calc}$.

Λ_{calc} est la conductibilité équivalente calculée par l'équation de Fuoss à partir des paramètres Λ_0, $\mathring{a}$ et K_a déterminés.

(**) D = Constante diélectrique.

TABLEAU II.

Série.	Λ^0 (cm^2.ohm^{-1}.équiv^{-1}).	$\mathring{a}$ (angström).	K_a.	σ_Λ (^{b}).
1...........	86,68 ± 0,03	2,63 ± 0,03	(^{c})	0,04
2...........	69,37 ± 0,01	2,82 ± 0,02	(^{c})	0,02
3...........	61,08 ± 0,01	3,94 ± 0,07	6,8 ± 0,4	0,002
4...........	55,65 ± 0,06	4,3 ± 0,3	16 ± 3	0,02
5...........	51,6 ± 0,1	5,1 ± 0,5	60 ± 8	0,03
6...........	48,0 ± 0,1	5,6 ± 0,3	149 ± 11	0,03
7...........	46,36 ± 0,09	7,4 ± 0,3	393 ± 15	0,01
8...........	40,9 ± 0,3	7,1 ± 0,4	859 ± 72	0,06

(^{b}) $\sigma_\Lambda = \sqrt{\dfrac{\sum_i (\Delta\Lambda_i)^2}{N-K}}$ est l'écart type pour chaque série de mesure, N est le nombre de points expérimentaux et K le nombre de paramètres déterminés (K = 2 pour série 1 et 2, K = 3 pour les autres).

(^{c}) L'association, n'étant pas mesurable pour les mélanges 1 et 2, a été fixée à zéro dans l'équation de Fuoss.

dans un bain d'huile. Les mesures de conductibilités sont résumées dans le tableau I, les paramètres $\mathring{a}$ et K_a sont déterminés à partir de l'équation de Fuoss-Onsager par la méthode des moindres carrés en utilisant un ordinateur I .B. M. 704 pour lequel une variante du programme de Kay (9) est employée (10).

Le tableau II donne les valeurs obtenues pour ces paramètres.

Si l'on compare l'association du nitrate de potassium à celle du chlorure (7) dans les mêmes solvants on constate qu'elle est systématiquement moindre pour le premier sel que pour le second. Il sera intéressant d'étudier d'autres sels de potassium offrant les mêmes anomalies dans l'eau que le nitrate.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic conductance*, Interscience, New-York, Londres, 1959.
(2) T. L. Fabry et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 971; *cf.* réf. (5).
(3) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, 2e éd., Butterworths, Londres, 1959, p. 406.
(4) G. Jones et R. C. Josephs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1049.
(5) V. H. Hnizda et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1565.
(6) J. E. Lind Jr., J. J. Zwolenik et R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1557.
(7) J. E. Lind Jr. et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1414.
(8) J.-C. Justice et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1707.
(9) R. L. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2099.
(10) MM. R. M. Fuoss et J. F. Skinner nous ont fourni les programmes.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul des paramètres des processus partiels d'une réaction électrochimique à partir d'une étude en courant sinusoïdal.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle** et M. **Francis Perdu**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des mesures en courant sinusoïdal de l'impédance faradique d'une réaction électrochimique il est possible de déterminer les processus partiels de cette réaction et de calculer les différents paramètres cinétiques. Les processus envisagés sont : diffusion, transfert de charges, adsorption des espèces réagissantes. Le calcul peut s'adapter à la détermination de la capacité de double couche d'une électrode en présence d'une réaction contrôlée par la diffusion et le transfert de charges.

L'impédance globale $R_r - j/\omega C_r$ d'une réaction électrochimique, déterminée par des mesures en courant alternatif, est fonction des différents processus à l'électrode. Nous allons montrer que la forme de la courbe $\cot g\theta = R_r C_r \omega$, en fonction de $\omega^{1/2}$, permet de déterminer la nature des processus existant à l'électrode, et comment le calcul des paramètres cinétiques de ces processus partiels peut s'effectuer à partir des valeurs expérimentales de R_r et $1/\omega C_r$ aux différentes fréquences.

Considérons la réaction $O + ne \rightleftharpoons R$ se produisant suivant le schéma réactionnel suivant :

(1) 

L'impédance $R_r - j/\omega C_r$ est alors fonction des caractéristiques du schéma représentatif (*fig.* A) établi par M. Senda et P. Delahay [1] dans lequel l'indice i représentant une espèce active O ou R, les impédances dues aux processus partiels sont les suivantes :

Diffusion :

$$R_{di} = \frac{1}{\omega C_{di}} = \sigma_i \omega^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{avec} \quad \sigma_i = f(C_i^0, D_i); \tag{2}$$

Transfert de charges :

$$R_t = \frac{RT}{nF} I^0_{ap}. \tag{3}$$

Adsorption spécifique : R_{ai} et C_{ai} sont des fonctions, l'une de la vitesse d'adsorption et de la concentration, l'autre de la densité superficielle adsorbée et de la concentration.

Attraction électrostatique, C_{ai} ou répulsion électrostatique R_{ai}, sont des fonctions de la charge de l'électrode, de la charge des ions, et des concentrations.

En utilisant les développements en série limités de l'expression de $\cot g\theta$, examinons la forme de la courbe $\cot g\theta/\omega^{1/2}$.

Lorsque $\omega \to 0$, les sommes $\sum$ étant étendues aux espèces O et R,

on a

$$(4)\quad \cot g\,\theta = 1 + \sum \frac{1}{\sigma_i} \Big\{ \omega^{\frac{1}{2}} \Big(R_t + \sum R_{ai} - 2 \sum C_{ai}\sigma_i^2 \Big) + 4\omega \sum [\sigma_i C_{ai} (\sigma_i^2 C_{ai} - R_{ai})] \Big\}.$$

La pente à l'origine de la courbe est positive ou négative suivant les valeurs relatives des différents paramètres. La courbe présente ensuite une concavité positive ou nulle.

Les limites, lorsque $\omega \to \infty$, sont très différentes selon les cas :

a. Diffusion + transfert de charges + adsorption spécifique ou attraction électrostatique des deux espèces actives :

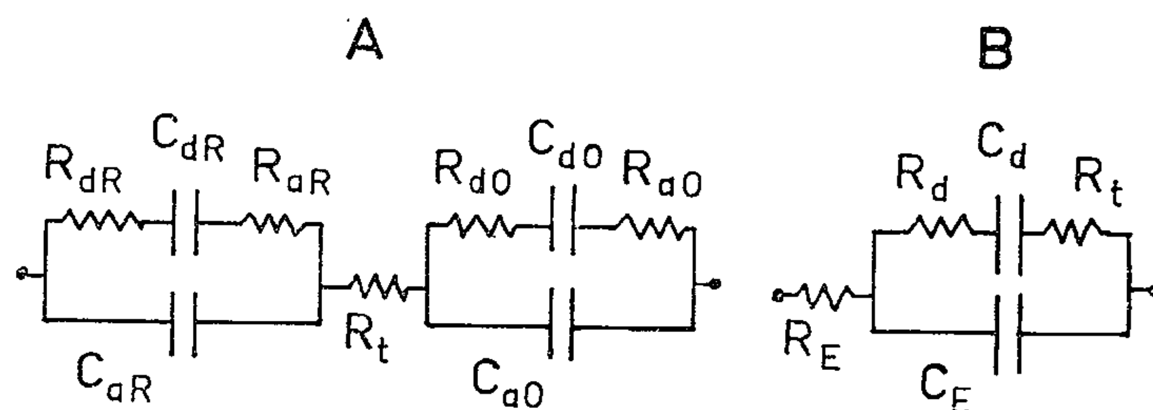
$$\cot g\,\theta_{(\omega \to \infty)} \to \omega R_t \Big/ \sum \frac{1}{C_{ai}};$$

b. Même cas, mais transfert de charges infiniment rapide $R_t = 0$:

$$\cot g\,\theta_{(\omega \to \infty)} \to \omega^{-1} \Big[1 \Big/ \sum \frac{1}{C_{ai}} \Big] \Big[\sum \frac{1}{R_{ai} C_{ai}^2} \Big] \to 0;$$

c. Diffusion + transfert de charges + adsorption spécifique ou attraction électrostatique d'une seule espèce :

$$\cot g\,\theta_{(\omega \to \infty)} \to \omega^{\frac{1}{2}} \frac{R_t}{\sigma} \quad (\sigma\text{, espèce non adsorbée});$$



d. Diffusion + transfert de charges + répulsion électrostatique d'une ou des deux espèces, $\cot g\,\theta/\omega^{1/2}$ est une droite :

$$\cot g\,\theta = 1 + \omega^{\frac{1}{2}} \Big[\Big(R_t + \sum R_{ai} \Big) \Big/ \sum \sigma_i \Big].$$

Pour le calcul des paramètres de la réaction nous utilisons les valeurs de R_r et $1/\omega C_r$ obtenues selon le procédé classique ([2]) à partir des valeurs expérimentales de l'impédance de la cellule aux différentes fréquences. Aux très hautes et très basses fréquences les expressions de R_r et $1/\omega C_r$ sont équivalentes à leurs développements limités.

La détermination des coefficients de diffusion s'obtient à partir de la pente $\sum \sigma_i$ des courbes R_r et $1/\omega C_r$ en fonction de $\omega^{-1/2}$ lorsque $\omega \to 0$:

$$(5)\quad R_{r(\omega \to 0)} = R_t + \sum (R_{ai} - 2 C_{ai}\sigma_i^2) + \omega^{-\frac{1}{2}} \sum \sigma_i,$$

$$(6)\quad \frac{1}{\omega C_{r(\omega \to 0)}} = \omega^{-\frac{1}{2}} \sum \sigma_i.$$

En travaillant avec deux concentrations C_0^0 et une concentration C_R^0, ou inversement, l'utilisation des équations (2), (5), (6) permet le calcul de D_0 et D_R.

La résistance de transfert de charges R_t est déterminée par extrapolation de la courbe R_r/ω^{-2} à haute fréquence

$$R_{r(\omega \to \infty)} = R_t + \omega^{-2} \sum \left(\frac{1}{R_{ai} C_{ai}^2} \right). \tag{7}$$

Les quatre éléments de l'impédance due à l'adsorption sont reliés, à hautes fréquences, par les équations (7) et

$$\frac{1}{C_{r(\omega \to \infty)}} = \sum \frac{1}{C_{ai}} - \omega^{\frac{3}{2}} \sum \frac{\sigma_i}{R_{ai}^2 C_{ai}^2} \tag{8}$$

A partir de ces relations, il est possible de déterminer graphiquement les valeurs numériques K des expressions suivantes :

$$\sum \frac{1}{R_{ai} C_{ai}^2} = K_1, \tag{9}$$

$$\sum \frac{1}{C_{ai}} = K_2, \tag{10}$$

$$\sum \frac{\sigma_i}{R_{ai}^2 C_{ai}^2} = K_3. \tag{11}$$

A très basses fréquences, lorsque $\omega \to 0$, les deux courbes $R_r/\omega^{-1/2}$ et $(1/\omega C_r)/\omega^{-1/2}$ sont des droites de même pente $\sum \sigma_i$ et l'écart constant entre les deux droites, pour chaque ω, est

$$\left(R_r - \frac{1}{\omega C_r} \right)_{\omega \to 0} = R_t + \sum (R_{ai} - 2 C_{ai} \sigma_i^2) = K_4. \tag{12}$$

Lorsque ω croît, dans un petit domaine de basses fréquences, les deux courbes $R_r/\omega^{-1/2}$ et $(1/\omega C_r)/\omega^{-1/2}$ s'écartent symétriquement des droites de pente $\sum \sigma_i$. L'écart des deux courbes par rapport à ces droites est donné par

$$-\Delta \frac{1}{C_r \omega} = + \Delta R_r = 2 \sum \sigma_i C_{ai} (\sigma_i^2 C_{ai} - R_{ai}) \omega = K_5 \tag{13}$$

pour chaque valeur de ω considérée.

La résolution des équations (9) à (13) permet le calcul des quatre éléments de l'impédance d'adsorption.

Lorsqu'une seule espèce active est adsorbée, O par exemple, $(R_{aR} = C_{aR} = 0)$, on peut calculer R_{a0} et C_{a0} pour chaque fréquence à partir des valeurs de R_r et $1/\omega C_r$ correspondantes.

En posant

$$A = R_r - R_t - \sigma_R \omega^{-\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad B = \frac{1}{\omega C_r} - \sigma_R \omega^{-\frac{1}{2}},$$

on obtient les équations

$$(14)\quad \left(\frac{1}{\omega C_{a0}}\right)^2\left(\sigma_0\omega^{-\frac{1}{2}} - B\right) + \left(\frac{1}{\omega C_{a0}}\right)\left(A^2 + B^2 - 2B\sigma_0\omega^{-\frac{1}{2}}\right) + \sigma_0\omega^{-\frac{1}{2}}(A^2 + B^2) = 0,$$

$$(15)\quad R_{a0} = \frac{1}{A}\left[\left(\frac{1}{\omega C_{a0}}\right)\left(B - \sigma_0\omega^{-\frac{1}{2}}\right) + \sigma_0\omega^{-\frac{1}{2}}(B - A)\right].$$

L'ensemble des équations (7) à (15) peut s'adapter aux cas de répulsion ou attraction électrostatiques en annulant les termes convenables.

Le même calcul peut servir à la détermination de la capacité de la double couche en présence d'une réaction, et en l'absence d'adsorption. L'impédance totale de la cellule est celle de la figure B. C_E est la capacité de double couche, R_E la résistance de l'électrolyte, et l'on a

$$R_{l} = \frac{1}{\omega C_{l}} = (\sigma_0 + \sigma_R)\,\omega^{-\frac{1}{2}}.$$

Le circuit est analogue à la première maille du circuit A. Les équations (14) et (15) permettent, dans ce cas le calcul de R_l et C_E, σ et R_E étant déterminées par les expressions (5), (6) et (7).

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) M. Senda et P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1580.
(2) H. A. Laitinen et J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 54.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelle méthode de tracé des courbes électrocapillaires sur les métaux solides.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël**, **Pierre Jonville** et **Eugène Levart**, présentée par M. Georges Champetier.

L'examen par radiographie X de la position du ménisque, en fonction de la polarisation, dans une électrode capillaire peut conduire au tracé de la courbe électrocapillaire sur les solides. La comparaison des résultats obtenus sur le système Cu/Na_2SO_4 avec les données de la littérature justifie la validité de cette méthode.

De nombreuses méthodes de détermination des courbes électrocapillaires sur les métaux ont été proposées. L'interprétation des résultats obtenus par ces méthodes est relativement aisée dans le cas des métaux et alliages liquides. En revanche, dans le cas des métaux solides, elles se révèlent d'une exploitation difficile [1].

Dans les deux cas, et particulièrement pour les solides, les mesures électriques sont les plus utilisées. Cependant, si la connaissance de la capacité de double couche est essentielle, il existe une importante dispersion des mesures avec la fréquence et de plus il est intéressant de compléter les résultats ainsi obtenus par des données relatives à la tension interfaciale du système étudié. Les méthodes non électriques concernant les solides ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté la valeur absolue de la tension interfaciale solide-liquide. Ainsi les mesures de dureté [2] et de coefficient de frottement [3] en fonction du potentiel appliqué à l'électrode permettent bien de mettre en évidence le maximum électrocapillaire, mais il n'existe pas de relation explicite entre la grandeur mesurée et la tension interfaciale du système. Par ailleurs, les mesures d'angle de contact [4] permettent de connaître, à une constante additive près, la valeur de la tension interfaciale solide-liquide, mais elles sont peu reproductibles et d'une précision douteuse [1].

Des observations radiographiques effectuées sur des électrodes monotubulaires à gaz [5] nous ont suggéré que la mesure des variations de montée capillaire pouvait conduire à une détermination précise des courbes électrocapillaires. Les principales difficultés résident dans la réalisation de telles électrodes capillaires.

Une première solution consiste en l'emploi de tubes métalliques obtenus par les moyens classiques d'usinage, mais la disponibilité de ces tubes n'est assurée que pour un très petit nombre de métaux. On peut encore déposer par volatilisation une mince couche du métal à étudier sur les parois internes d'un capillaire de verre. Malheureusement cette technique opératoire devient trop délicate lorsqu'on veut réaliser des tubes de faible diamètre (inférieur à 0,6 mm). Le dépôt d'un métal par déplacement chimique ne présente pas d'intérêt car il se limite à l'argent et donne un

dépôt métallique pollué. C'est pourquoi la méthode d'obtention de capillaires par gravure et juxtaposition de plaques métallisées nous a paru la plus intéressante. En effet, sa mise en œuvre est assez simple, elle permet en outre de réaliser des capillaires de très faible diamètre (jusqu'à 0,05 mm) et l'on dispose d'un très large éventail de métaux utilisables. De plus, sa mise au point conduit à la réalisation d'électrodes multitubulaires constituant ainsi des modèles d'électrodes poreuses. Une lame support en un matériau tel que le plexiglass est gravée d'un fin sillon, métallisée sous vide sur la face gravée et superposée à une lame identique métallisée mais non gravée (*fig.* 1). Certes, la section du capillaire

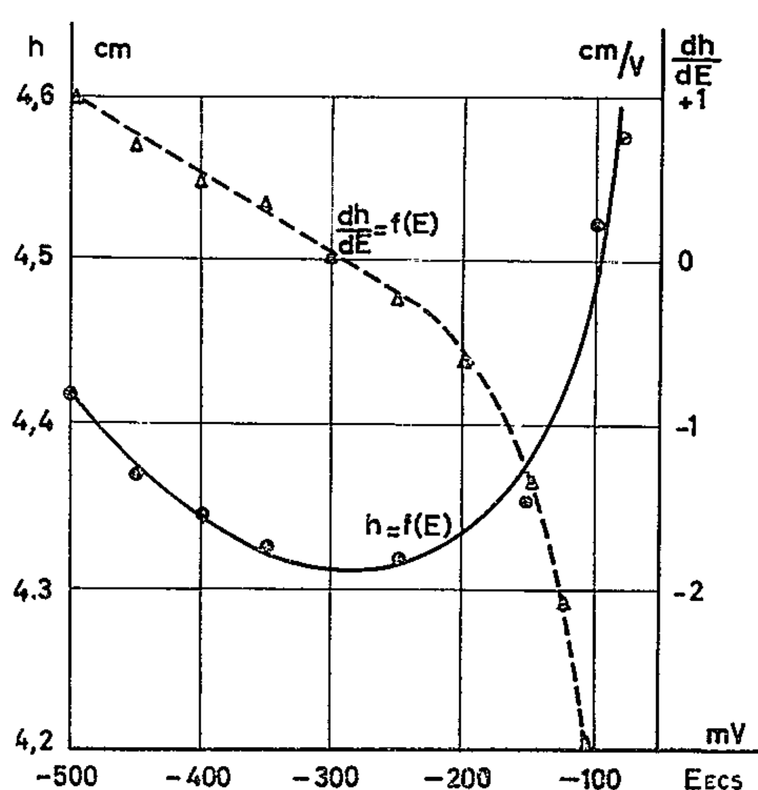


FIG. 3

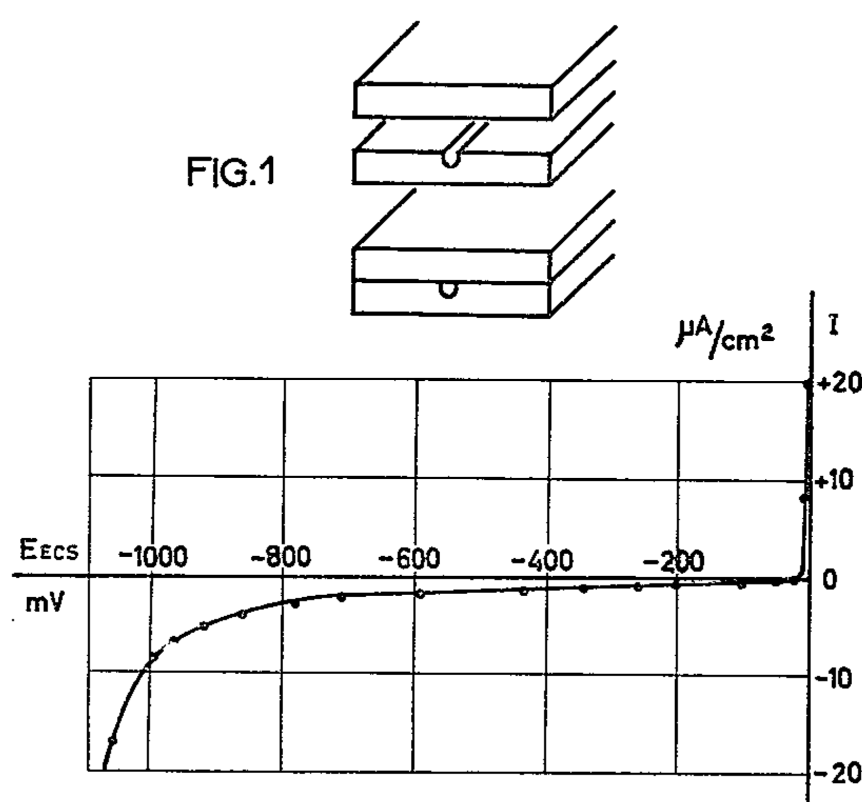


FIG. 2

ainsi obtenu n'est pas circulaire, mais cela importe peu puisqu'on ne s'intéresse qu'aux variations de la montée capillaire et non à sa valeur absolue. Notons qu'on pourrait utiliser pour une telle étude deux lames planes suffisamment rapprochées, et d'une façon plus générale tout système où s'effectue la montée capillaire. La cellule d'étude est construite en fonction des impératifs habituels qu'imposent d'une part le tracé des courbes électrocapillaires (purification et dégazage des solutions, travail sous atmosphère inerte, etc.) et d'autre part la technique de radiographie X. L'extrémité inférieure du capillaire plonge dans un compartiment électrolytique tandis que l'extrémité supérieure communique avec un compartiment gaz. L'ensemble est dégazé par un courant d'argon avant l'introduction de l'électrolyte, qui est lui-même désoxygéné au préalable. La polarisation est imposée par l'intermédiaire d'une contre-électrode en or, le potentiel de l'électrode est mesuré par rapport à une électrode à calomel saturée.

La signification des mesures ainsi effectuées peut être dégagée des lois classiques de la capillarité. La relation entre la hauteur h de montée

capillaire et les constantes interfaciales du système est donnée par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2A\cos\theta}{\rho g r}, \tag{1}$$

où A est la tension interfaciale liquide-gaz ou « tension superficielle » du liquide, θ l'angle de raccordement apparent du ménisque à la paroi et r le rayon du tube.

Compte tenu de la relation de Dupré :

$$A\cos\theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}, \tag{2}$$

où γ_{SG} est la tension interfaciale solide-gaz et γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide, la relation (1) peut s'écrire :

$$h = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\rho g r}. \tag{3}$$

Étant donné que γ_{SG} peut être considéré comme indépendant de la polarisation [6], toute variation de h pourra donc être attribuée à la variation de γ_{SL}, toutes choses égales par ailleurs. En différenciant la formule (3) on obtient alors

$$dh = -\frac{2}{\rho g r}\, d\gamma_{SL}. \tag{4}$$

Il en résulte qu'au maximum électrocapillaire (maximum de γ_{SL}) la montée capillaire sera minimale et en remplaçant dans la relation de Lippmann :

$$\frac{d\gamma_{SL}}{dE} = -CE, \tag{5}$$

$d\gamma_{SL}$ par son expression dans la formule (4), il vient

$$\frac{dh}{dE} = \frac{2}{\rho g r} CE, \tag{6}$$

ceci montre que la courbe $h = f(E)$ peut être considérée comme une courbe électrocapillaire et que son allure est parabolique comme pour la courbe $\gamma = f(E)$.

Afin de vérifier la validité de cette méthode sur un système déjà connu [8], des expériences ont été effectuées sur le cuivre en présence d'une solution de sulfate de sodium normale, sous atmosphère d'argon et à température ambiante. Pour déterminer le domaine de tension à l'intérieur duquel les effets faradiques peuvent être considérés comme négligeables, la courbe de polarisation du système a été tracée en régime stationnaire (*fig.* 2). C'est ainsi que de — 50 à — 600 mV par rapport à l'électrode à calomel saturée, l'électrode est pratiquement inerte. Pour le tracé de la courbe électrocapillaire, on a fait varier le potentiel de l'électrode de — 500 à — 100 mV par paliers successifs, les clichés radiographiques étant pris

chaque fois après la mise en équilibre mécanique du système. A partir de ces clichés, a été tracée la courbe $n = f(E)$ représentée sur la figure 3. On peut constater que cette courbe présente un minimum pour $E_{e.c.s.} = -290$ mV. De plus, l'existence d'une portion rectiligne sur la courbe dérivée $dh/dE = f(E)$ (*fig.* 3), située entre -500 et -230 mV, prouve que la portion correspondante de la courbe $h = f(E)$ est de forme parabolique et qu'il n'y a donc pas d'adsorption spécifique d'ions dans ce domaine. Il est alors possible de calculer la capacité de double couche ([7]) en remplaçant par leur valeur les paramètres de l'expression dérivée de la relation (6) :

$$C = \frac{\rho g r}{2} \frac{d^2 h}{dE^2}. \qquad (7)$$

Nous avons ainsi pu déterminer une valeur de C voisine de 5 μF/cm². Il est remarquable que la position du maximum électrocapillaire déterminée dans nos expériences ($E^{m.e.c.}_{e.c.s.} = -290$ mV) soit très proche de la valeur -300 mV déterminée par ailleurs ([8]) pour ce même système. La déformation de la branche anodique de la courbe $h = f(E)$ s'explique conformément au travail cité ([8]), par une adsorption spécifique des ions SO_4^{--}. La valeur trouvée de la capacité peut paraître faible (5 μF/cm²), il faut toutefois considérer que le métal utilisé était obtenu par volatilisation sous vide et par conséquent ne présentait sans doute pas une structure identique aux métaux massifs généralement étudiés.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent l'intérêt des mesures de montée capillaire en vue de la détermination des courbes électrocapillaires sur les métaux solides.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) J. O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, I, Butterworths, London, 1954, p. 138.
([2]) P. A. Rehbinder et E. K. Wenström, *Acta physicochim. U. R. S. S.*, 19, 1944, p. 36.
([3]) D. N. Staicopolus, *J. Electrochem. Soc.*, 168, 1961, p. 900.
([4]) G. A. Wolstenholme et J. H. Schulmann, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 488.
([5]) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Electrochem. Acta* 9, 1964, p. 727.
([6]) A. Frumkin, A. Gorodetzkaya, B. N. Kabanov et N. I. Nekrassov, *Phys. Z. Sowjet* 1, 1932, p. 225.
([7]) D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 441.
([8]) J. J. Mc Mullen et N. Hackermann, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 346.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*
1, place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Généralisation de la notion de l'impédance opérationnelle pour toutes les méthodes de relaxation.* Note (*) de M. **Emmanuel Poirier d'Ange d'Orsay**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le domaine complexe défini par l'opérateur s de Laplace, il existe pour le système électrochimique simple envisagé une équation générale, valable pour toutes les méthodes de relaxation. Cette équation permet de calculer la capacité de double-couche en présence de la réaction d'électrode tout en améliorant la précision dans la détermination des paramètres cinétiques.

Le domaine complexe a déjà été utilisé pour certaines méthodes, impulsionnelles [1] ou cycliques [2], d'étude de cinétique électrochimique.

Considérons une électrode simple se caractérisant par une capacité de double-couche C_d et étant le siège d'une réaction ne comportant en dehors du transfert qu'une étape de transport par diffusion semi-infinie linéaire. Soumettons ce système électrochimique à une perturbation, impulsionnelle ou cyclique suffisamment faible ($\eta \ll RT/nF$) pour qu'il se comporte comme un système électrique linéaire. Définissons un domaine complexe F, s tel que :

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)\, e^{-st}\, dt, \qquad (1)$$

$F(s)$ étant la transformée de Laplace de la fonction $f(t)$ au moyen de l'opérateur s. Dans ce domaine complexe, il devient possible, compte tenu des conditions envisagées, de définir l'impédance opérationnelle de Laplace « $Z(s) = U(s)/J(s)$ », $U(s)$ étant la transformée de la surtension $\eta(t)$ existant à l'interface de l'électrode et $J(s)$ la transformée du courant total $I(t)$. $Z(s)$ est la résultante de deux termes, l'un faradique $Z_f(s) = U(s)/J_f(s)$, $J_f(s)$ étant la transformée du courant faradique $I_f(t)$ et l'autre capacitif $Z_c(s) = U(s)/J_c(s)$, $J_c(s)$ étant la transformée du courant de charge de la double couche $I_c(t)$. Les deux impédances $Z_f(s)$ et $Z_c(s)$ étant en parallèle, nous avons pour $J(s)$ la relation suivante :

$$J(s) = J_f(s) + J_c(s) = U(s)\left[\frac{1}{Z_f(s)} + \frac{1}{Z_c(s)}\right]. \qquad (2)$$

Compte tenu de la linéarité du système, les deux termes Z_f et Z_c peuvent être déterminés de manière indépendante l'un de l'autre et sont des caractéristiques de chacune des deux branches du circuit. L'expression du terme faradique peut donc être obtenue à partir de l'équation suivante, donnée récemment [3] en présence du seul chemin faradique.

$$J_f(s) = \frac{U(s)\, s^{\frac{1}{2}}\, I_0 \dfrac{nF}{RT}}{\lambda + s^{\frac{1}{2}}}, \qquad (3)$$

où I_0 est le courant d'échange et λ le paramètre cinétique connu [4].

D'autre part, le deuxième terme de l'impédance étant purement capacitif : $Z_c = 1/(sC_d)$, la formule (2) s'écrit donc

$$J(s) = U(s)\, s^{\frac{1}{2}} \left[\frac{I_0 \frac{nF}{RT}}{\lambda + s^{\frac{1}{2}}} + C_d\, s^{\frac{1}{2}} \right]. \tag{4}$$

Il est important de remarquer que pour les valeurs de s suffisamment faibles le terme capacitif de l'équation (4) devient négligeable et que celle-ci devient :

$$J(s) = \frac{U(s)\, s^{\frac{1}{2}}\, I_0 \frac{nF}{RT}}{\lambda + s^{\frac{1}{2}}}. \tag{5}$$

Cette équation, qui exprime le courant total pour les valeurs de s faibles est identique à l'équation (3) qui exprimait le courant faradique. L'étendue du domaine de validité de l'équation (5) dépend à la fois des paramètres cinétiques de la réaction étudiée et de la capacité de double couche de l'électrode; en revanche, elle est indépendante de la méthode de relaxation utilisée.

En écrivant l'équation (5) sous forme d'impédance on a

$$Z(s) = \frac{U(s)}{J(s)} = \frac{\lambda}{I_0 \frac{nF}{RT}} s^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{I_0 \frac{nF}{RT}}. \tag{6}$$

Remarquons que si l'on remplace dans cette équation s par son équivalent $j\omega$ dans cette équation on peut séparer les termes réels du terme imaginaire et l'on a

$$Z(j\omega) = \frac{1}{I_0 \frac{nF}{RT}} + \frac{\lambda}{\sqrt{2}\, I_0 \frac{nF}{RT}} \omega^{-\frac{1}{2}} - \frac{j}{\sqrt{2}\, I_0 \frac{nF}{RT}} \omega^{-\frac{1}{2}} = R_s - \frac{j}{\omega C_s}, \tag{7}$$

où R_s et C_s représentent respectivement la résistance série et la capacité série qu'on peut déterminer avec un pont alternatif; on retrouve donc la relation bien connue pour ce cas particulier.

Quelle que soit la méthode utilisée, l'emploi du domaine complexe permet donc, à condition de choisir des valeurs de s assez petites, de tracer la droite $Z = f(s^{-(1/2)})$ permettant, par son intersection avec l'axe des ordonnées, de déterminer les paramètres cinétiques.

En ce qui concerne le domaine des valeurs de s plus grandes, c'est-à-dire celui ou J_c n'est plus négligeable, son exploitation présente un double intérêt puisqu'elle permet non seulement de calculer la valeur de la capacité de double-couche C_d mais aussi par là même d'améliorer la précision dans la détermination des paramètres cinétiques (surtout pour les réactions rapides).

En effet, l'équation (4) peut être écrite sous la forme suivante :

$$(8)\qquad \frac{J(s)}{U(s)\,s} = \frac{I_0 \frac{nF}{RT}}{s^{\frac{1}{2}}\left(\lambda + s^{\frac{1}{2}}\right)} + C_d.$$

La représentation graphique de cette équation en coordonnées $[J(s)/U(s)s]$, $[1/s^{1/2}(\lambda + s^{1/2})]$ est une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées a comme valeur C_d. La valeur de λ nécessaire pour tracer cette droite peut être déterminée à partir de la droite de l'équation (6) : $Z = f(s^{-(1/2)})$. Ajoutons que la pente de la droite représentant l'équation (8) est égale à $I_0(nF/RT)$ et permet donc de calculer les paramètres cinétiques.

La valeur de C_d ainsi déterminée peut être utilisée pour exploiter, au lieu de l'impédance totale l'impédance faradique Z_f. En effet, en écrivant l'équation (4) sous la forme

$$(9)\qquad Z_f(s) = \frac{U(s)}{J_f(s)} = \frac{U(s)}{J(s) - sC_d U(s)} = \frac{\lambda}{I_0 \frac{nF}{RT}} s^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{I_0 \frac{nF}{RT}},$$

on remarquera que la droite $Z_f = f(s^{-(1/2)})$ décrite par cette fonction prolonge vers les valeurs de s plus grandes, la portion rectiligne de la courbe $Z = f(s^{-(1/2)})$.

La constante de vitesse maximale k_{max} accessible en exploitant les méthodes de relaxation dans le domaine complexe est donc celle qu'on connaissait déjà pour la méthode de l'impédance faradique. Au contraire, pour les méthodes impulsionnelles potentiostatique et galvanostatique, les approximations nécessaires pour obtenir les droites $I = f(t^{1/2})$ et $\eta = g(t^{1/2})$ n'existent plus et k_{max} accessible devient cinq fois plus grand qu'avec les procédés d'exploitation classiques.

L'obtention des courbes $J(s)$ et $U(s)$ est assez facile. L'une des deux a en général son équation connue puisqu'on s'arrange pour que le signal imposé ait une forme simple, mais l'une et l'autre peuvent être obtenues, comme il a déjà été signalé (1), par plusieurs moyens dont l'un est l'utilisation graphique de la définition de $J(s)$ ou $U(s)$ [équ. (1)] à partir des courbes $I = f(t)$ ou $\eta = f(t)$ et l'autre est un balayage exponentiel du courant ou de la tension de relaxation à l'oscilloscope.

En conclusion, l'utilisation du domaine complexe a permis d'établir dans le cas d'une réaction électrochimique simple une équation générale pour toutes les méthodes de relaxation, à condition que la perturbation imposée reste faible. Cette équation permet la détermination des paramètres cinétiques des réactions très rapides et pour certaines méthodes avec une précision accrue par rapport à celle résultant de l'exploitation classique. Cette équation permet surtout la détermination de la capacité de double couche de l'électrode étudiée en présence même de la réaction électrochimique ([5]).

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) M. D. Wijnen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 1203.

(2) J. H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 1092.

(3) D. M. Mohilner, *Electrochemical Society Toronto Meeting*, mai 1964.

(4) H. Gerischer et W. Vielstich, *Z. phys. Chem.*, N. F., 3, 1955, p. 16.

(5) R. de Levie, *Electrochimica Acta*, 10, 1965, p. 395; cette publication propose une détermination graphique de C_d en présence d'une réaction dans le cas particulier de la méthode de l'impédance faradique.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la spectrophotométrie ultraviolette à l'étude comparée des copolymères statistiques et séquencés.* Note (*) de Mme **Claudine Noël** et M. **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

La spectrophotométrie ultraviolette permet, dans le cas du système poly-2 vinylpyridine-polystyrolène, de différencier, soit par le coefficient d'extinction spécifique, soit par un déplacement en longueur d'onde, les copolymères statistiques et séquencés.

La spectrophotométrie ultraviolette a déjà été utilisée pour l'étude de solutions de copolymères statistiques [(1), (2), (3)]. Dans la présente Note nous avons mis en évidence par cette technique, une différence de comportement entre des copolymères statistiques et séquencés.

1. Système poly-2 vinylpyridine-polystyrolène. — Les spectres relatifs à ce système ont été tracés en solution chloroformique à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman type DK 1. Les spectres des copolymères statistiques et séquencés et des mélanges d'homopolymères sont pratiquement semblables à celui de la poly-2 vinylpyridine, ce qui peut s'expliquer par la grande différence d'absorption de l'éthyl-2 pyridine et de l'éthylbenzène.

Nous avons déterminé les coefficients d'extinction spécifiques aux longueurs d'onde suivantes : 262,5, 257 et 271 mμ correspondant respectivement au maximum et aux épaulements du spectre de la poly-2 vinylpyridine. Il a été montré (1) que le coefficient d'extinction spécifique du polystyrolène est indépendant de la masse moléculaire; nous avons vérifié, avec des échantillons dont les masses moléculaires s'échelonnent de 11 000 à 400 000, qu'il en est de même pour la poly-2 vinylpyridine. *Coefficients d'extinction spécifique* ε (g/l) (Tableau I).

Nous constatons que pour une longueur d'onde donnée, si nous portons en fonction de la composition (pourcentage en poids), les coefficients d'extinction spécifique des mélanges d'homopolymères et des copolymères séquencés nous obtenons une même droite. Les copolymères statistiques ne suivent pas cette relation linéaire et il semble que l'écart à la linéarité $\Delta\varepsilon$ % soit maximal pour un pourcentage en poids de l'ordre de 50 % en poly-2 vinylpyridine. Ces résultats sont confirmés par les spectres différentiels copolymères séquencés; mélanges et copolymères séquencés; copolymères statistiques.

Dans le tétrahydrofuranne, le comportement des polymères est analogue.

Déplacement en longueur d'onde. — Les spectres des différents copolymères statistiques révèlent un déplacement de l'épaulement situé à 257 mμ dans le spectre de la poly-2 vinylpyridine. L'épaulement tend vers 259 mμ pro-

portionnellement à l'augmentation du pourcentage en polystyrolène. Ceci n'a pas lieu pour les copolymères séquencés et les mélanges.

TABLEAU I.

Coefficients d'extinction spécifique ε (g/l).

ε (g/l).	257 mμ.	Δε (%).	262,5 mμ.	Δε (%).	271 mμ.	Δε (%).
Éthyl-2 pyridine	26,76		29,96	–	17,79	–
Éthylbenzène	2,04	–	2,3	–	0,78	–
Poly-2 vinylpyridine	24,46	–	26,48	–	19,18	–
Polystyrolène	1,97	–	2,25	–	1,20	–
Mélanges :						
75 % Poly-2 vinylpyridine / 25 % Poly-styrolène	18,53	–	20,09	–	14,51	–
66,6 % Poly-2 vinylpyridine / 33,3 % Poly-styrolène	17,22	–	18,2	–	–	–
52,17 % Poly-2 vinylpyridine / 47,83 % Polystyrolène	14,02	–	14,67	–	–	–
50 % Poly-2 vinylpyridine / 50 % Polystyrolène	12,99	–	14,12	–	9,88	–
20 % Poly-2 vinylpyridine / 80 % Polystyrolène	6,35	–	6,92	–	4,8	–
Séquencés :						
68,8 % Poly-2 vinylpyridine / 31,2 % Polystyrolène	16,8	–	18,04	–	–	–
54 % Poly-2 vinylpyridine / 46 % Polystyrolène	14,30	–	15,6	–	10,90	–
Statistiques :						
80,8 % Poly-2 vinylpyridine / 19,2 % Polystyrolène	22,5	12,5	24,44	13,1	18,33	17,5
51,3 % Poly-2 vinylpyridine / 48,7 % Polystyrolène	15,82	18	17,12	18	12,4	18,1
52,2 % Poly-2 vinylpyridine / 47,8 % Polystyrolène	16,46	21,2	17,66	20,1	13,05	24,2
52,8 % Poly-2 vinylpyridine / 47,2 % Polystyrolène	15,88	15,5	17,05	14,4	12,79	21
30,4 % Polyvinylpyridine / 69,6 % Polystyrolène	9,94	13,6	10,74	13	7,39	11,7

$$\Delta\varepsilon\,\% = \frac{\varepsilon\,(g/l)\ (\text{copolymère statistique}) - \varepsilon'\,(g/l)\ (\text{correspondant à la linéarité})}{\varepsilon'\,(g/l)} \times 100.$$

2. SYSTÈME POLY-PARADIMÉTHYLAMINOSTYROLÈNE-POLYSTYROLÈNE. — Les spectres ont été tracés en solution dans le tétrahydrofuranne anhydre. Avec ce système, nous ne constatons pas d'écart à la linéarité pour les copolymères statistiques. Par contre, ils présentent un déplacement de la bande située à 251,5 mμ dans le spectre du poly-paradiméthylamino-

styrolène. Ce maximum d'absorption tend vers 257,5 mμ lorsque le pourcentage en polystyrolène augmente. De même que pour le système précédent, ceci n'a pas lieu pour les mélanges des deux homopolymères.

3. Partie expérimentale. — Les homopolymères ainsi que les copolymères statistiques ont été préparés en masse, par voie radicalaire à 60°C avec l'azobisisobutyronitrile comme initiateur.

Les copolymères séquencés poly-2 vinylpyridine-polystyrolène ont été préparés anioniquement par M. Fontanille ([4]). Ils comportent trois séquences dans l'ordre suivant : poly-2 vinylpyridine-polystyrolène-poly-2 vinylpyridine. Les masses moléculaires en nombre des copolymères statistiques sont de l'ordre de 200 000 et celles des copolymères séquencés de l'ordre de 550 000.

4. Conclusion. — La spectrophotométrie ultraviolette ne permet pas de différencier les copolymères séquencés des mélanges d'homopolymères. Par contre, les copolymères séquencés et les mélanges se distinguent facilement des copolymères statistiques, soit par le coefficient d'extinction spécifique, soit par la longueur d'onde d'absorption. Dans les copolymères statistiques l'environnement de noyaux pyridiniques par des noyaux benzéniques peut expliquer cette différence de comportement.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) E. J. Meehan, *J. Polymer Science*, 1, 1946, p. 175.
([2]) H. Kamogawa et H. G. Cassidy, *J. Polymer Science*, Part A, 1, 1963, p. 1971.
([3]) H. Kamogawa et H. G. Cassidy, *J. Polymer Science*, Part A, 2, 1964, p. 2409.
([4]) G. Champetier, M. Fontanille, A. C. Korn et P. Sigwalt, *J. Polymer Science*, 58, 1962, p. 911-924.

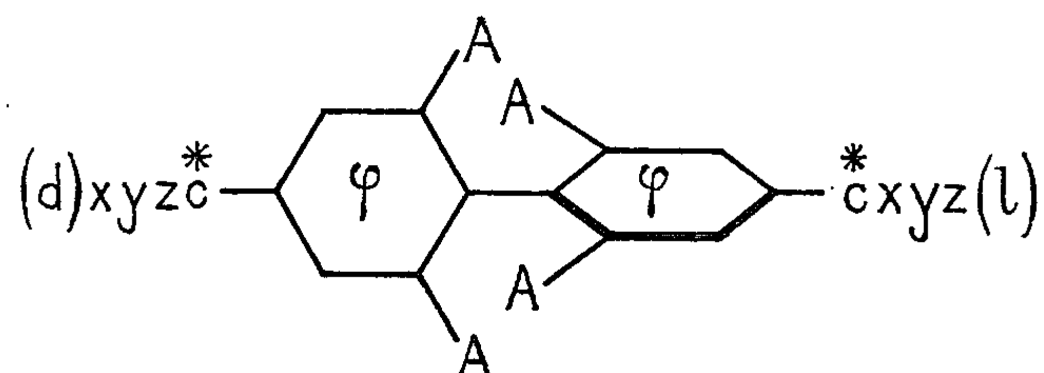
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Remarques sur l'inactivité optique.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel** et **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la suite d'une Note publiée par l'un de nous ([1]), nous avons échangé une correspondance dont les conclusions permettent d'apporter quelques précisions au contenu de cette Note précédente.

a. Si, jusqu'ici, aucun exemple de molécule inactive de type $C(CXYZ)_4$ (d_2, l_2) proprement dit n'a été rencontré, il existe au moins deux exemples de réalisation d'un édifice posant exactement le même problème stérique : existence de conformations superposables à leur image sans présenter ni plan ni centre de symétrie (existence d'un axe de rotation-inversion) ([2]).

b. L'hypothèse d'une molécule inactive bien qu'aucune de ses conformations ne soit superposable à son image, n'est pas qu'une vue de l'esprit, puisque la molécule très simple :



réalise les conditions requises dès que A est suffisamment volumineux pour entraver une libre rotation complète autour de la liaison qui unit les deux noyaux; mais des rotations judicieuses autour des liaisons XYZC-noyau et noyau-noyau transforment une conformation quelconque en son image, ce qui exclut l'énantiomorphisme.

Un exemple concret d'une molécule un peu plus complexe, mais théoriquement identique, a pu être expérimentalement construit ([3]).

c. La rotation autour d'une liaison simple n'est pas la seule transformation spontanée que peut subir une molécule : par exemple, un azote asymétrique trivalent passe spontanément d'une configuration stérique à la configuration inverse.

d. Un mélange racémique est inactif, bien qu'une molécule du lot ne soit pas spontanément transformable en son image.

En conséquence, nous proposons une retouche à l'énoncé avancé dans la dernière Note, mais pour le réduire au minimum, nous définirons tout d'abord le « lot de molécules d'espèce unique ».

S'il s'agit de molécules pratiquement rigides, le lot d'espèce unique est constitué par des individus pratiquement tous identiques, qui peuvent

tout au plus subir, sous l'influence des chocs intermoléculaires, de très légères déformations élastiques. On peut alors considérer que toutes les molécules existent à l'état le plus stable.

La condition nécessaire et suffisante pour que ce lot soit optiquement inactif est que cet état le plus stable soit superposable à son image; c'est le cas, par exemple, pour $CHBrCl_2$ ou $CHCl{=}CHBr$ (*trans*) qui présentent l'un et l'autre un plan de symétrie. Mais l'existence d'un plan ou d'un centre de symétrie n'est pas une condition nécessaire à l'inactivité optique d'une molécule rigide, bien qu'il soit difficile d'imaginer un cas concret de molécule rigide superposable à son image en l'absence de l'un de ces éléments de symétrie.

Toutefois, le seul cas vraiment intéressant est celui des molécules déformables.

Un lot de molécules d'espèce unique est alors un lot dont tous les constituants peuvent, *dans les conditions considérées*, se transformer spontanément en l'une des conformations arbitraires de l'un d'eux.

Cette définition appelle deux remarques :

1° Un racémique n'est plus un lot de molécules d'espèce unique;

2° Un lot d'espèce unique à une température donnée peut, à une température plus basse, ne plus répondre à cette définition. C'est le cas d'énantiomorphisme en atropo-isomérie diphénylique, lorsque le verrou qui s'oppose à la libre rotation est fragile et ne se montre efficace qu'au-dessous d'une température intermédiaire.

Avec cette définition, l'énoncé de la proposition devient très simple :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un lot de molécules d'espèce unique soit optiquement inactif est que l'une des conformations d'une molécule du lot soit spontanément transformable en son image.

On peut lui donner également cette forme un peu plus courte, peut-être moins évidente, mais en réalité tout à fait équivalente :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un lot de molécules d'espèce unique soit optiquement inactif est qu'il puisse renfermer deux molécules inverses optiques l'une de l'autre.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 557.

(2) G. E. Mac Casland et S. Proskow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4688; 78, 1956, p. 5646; G. E. Mac Casland, R. Horvat et M. R. Roth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2399.

(3) K. Mislow et R. Bolstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6712.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de Lille et Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la bromo-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de Mme **Micheline Breton**, présentée par M. Jean Wyart.

La bromo-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4 de formule $C_{11}O_2H_9Br$ fait partie des naphtoquinones disubstituées en 2.3 dont nous nous proposons de déterminer les structures.

Des cristaux jaunes allongés suivant la rangée 100 ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de bromo-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4 dans l'acide acétique pur.

Les paramètres ont été mesurés à la chambre de Bragg par oscillation d'un cristal autour de sa rangée [100], les clichés étant réalisés avec la radiation CuK_α ($\lambda = 1,54$ Å).

Une grande analogie apparaît entre ce composé et la chloro-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4 qui a fait l'objet d'une Note précédente [1].

Bromo-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4.	Chloro-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4.
$a = 7,46 \pm 0,02$ Å	$a = 7,43 \pm 0,02$ Å
$b = 8,42 \pm 0,02$	$b = 8,30 \pm 0,02$
$c = 14,87 \pm 0,03$	$c = 14,79 \pm 0,03$
$\beta = 88°17'$	$\beta = 87°30'$
Groupe spatial $P2_1$	Groupe spatial $P2_1$
$N = 4$	$N = 4$

Les cristaux étant pyroélectriques les extinctions systématiques montrent que le groupe spatial est $P2_1$ et non $P2_{1/m}$, avec quatre molécules par maille, soit deux fois deux molécules indépendantes.

L'étude de la fonction de Patterson a mis en évidence le fait que chaque molécule possède deux atomes lourds de masse intermédiaire entre celles du carbone et du brome.

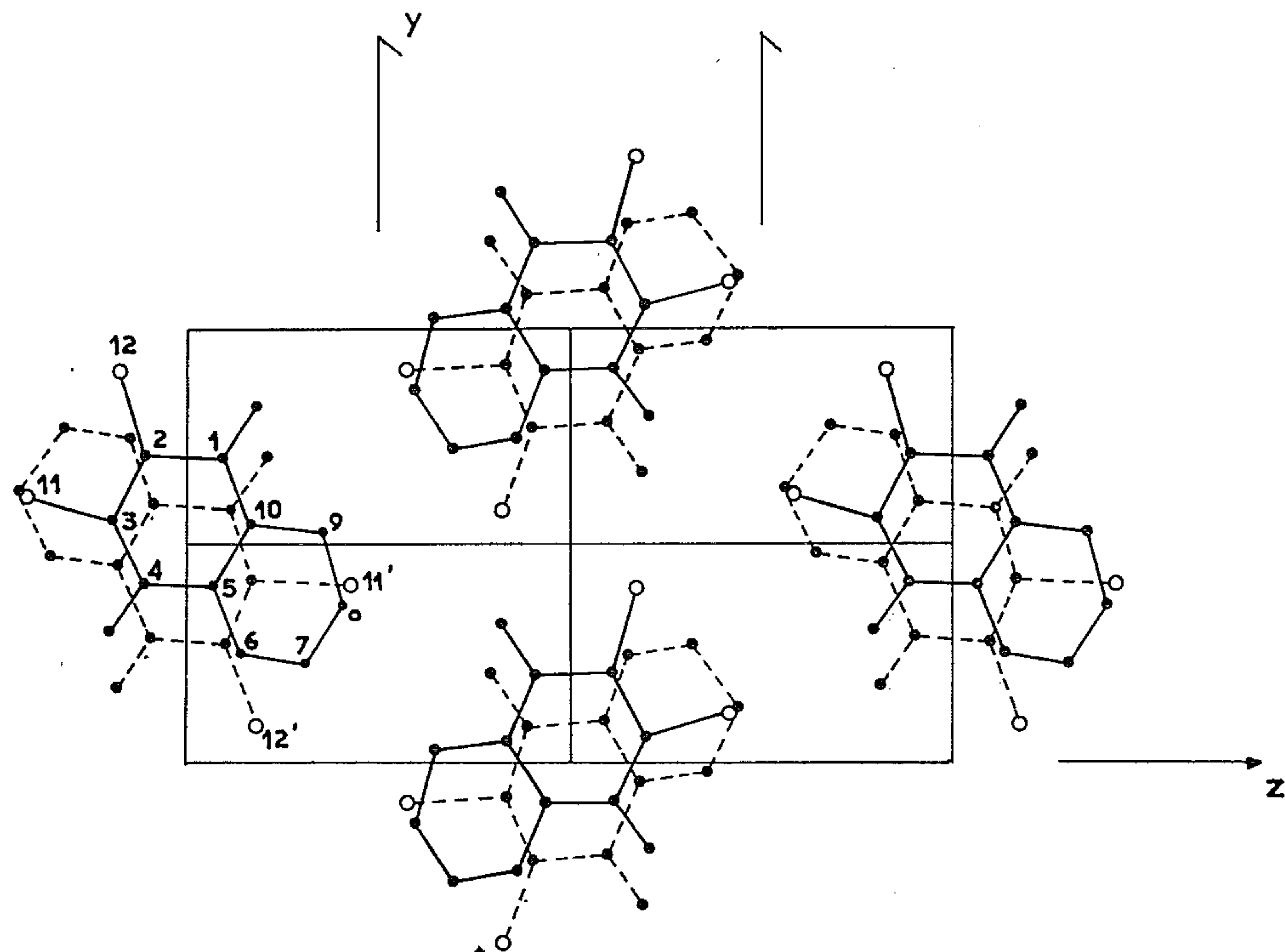
Nous sommes en présence d'un désordre statistique d'orientation de la molécule dans l'espace : la méthode des fonctions différence, puis le calcul des facteurs de structure le confirment. Un tel désordre a déjà été signalé pour le bromo-9 méthyl-10 anthracène [2] et l'anthrone [3].

L'affinement de la structure effectué sur ordinateur I. B. M. 1620 montre que l'une des orientations est plus fréquente que l'autre (environ 60 et 40 %).

Les deux cycles des deux molécules indépendantes sont presque symétriques par rapport à un centre fictif, mais il y a inversion des proportions de brome et de carbone sur les sites 11 et 12 (*cf.* figure ci-après).

Positions actuelles des atomes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.		$\frac{x'}{a}$.	$\frac{y'}{b}$.	$\frac{z'}{c}$.
C 1............	0,039	0,300	0,700	C' 1............	—0,540	—0,295	0,795
C 2............	0,965	0,285	0,800	C' 2............	—0,460	—0,275	0,700
C 3............	0,930	0,420	0,845	C' 3............	—0,435	—0,420	0,665
C 4............	0,955	0,575	0,805	C' 4............	—0,455	—0,585	0,690
C 5............	0,030	0,595	0,715	C' 5............	—0,530	—0,595	0,790
C 6............	0,055	0,745	0,680	C' 6............	—0,555	—0,760	0,820
C 7............	0,125	0,765	0,595	C' 7............	—0,625	—0,770	0,900
C 8............	0,165	0,635	0,545	C' 8............	—0,670	—0,630	0,960
C 9............	0,144	0,470	0,570	C' 9............	—0,645	—0,480	0,925
C 10...........	0,068	0,460	0,665	C' 10...........	—0,570	—0,455	0,835
Atome lourd { 11......	0,850	0,385	0,955	Atome lourd { 11'......	—0,350	—0,420	0,535
Atome lourd { 12......	0,930	0,090	0,835	Atome lourd { 12'......	—0,435	—0,080	0,665
O 1............	0,915	0,685	0,850	O' 1............	—0,410	—0,700	0,645
O 4............	0,080	0,175	0,655	O' 4,...........	—0,575	—0,190	0,840



11 atome lourd (60 % C, 40 % Br); 11' atome lourd (60 % Br, 40 % C);
12 atome lourd (60 % Br, 40 % C); 12' atome lourd (60 % C, 40 % Br).

Projection (100).

Le facteur de reliabilité est de 0,16 avec un coefficient moyen d'agitation thermique isotrope ($B_M = 5{,}0\ \text{Å}^2$) pour les 600 plans réflecteurs non nuls.

Nous poursuivons l'affinement de cette structure afin de préciser les coordonnées atomiques des deux molécules, les coefficients d'agitation thermique des atomes et leur anisotropie, et la fréquence du retournement des molécules.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3489.
(2) PRAT, *Acta Cryst.*, 1960, p. 4110.
(3) SRIVASTAVA, *Z. Krist.*, 117, 1962, p. 386.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Relation entre les modifications observées dans la zircone au cours d'essais d'électrotransport et au cours de l'oxydation du zirconium.* Note (*) de MM. **Gérard Béranger** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous tentons d'interpréter les changements de couleur de la couche de zircone formée au cours de l'oxydation du zirconium, en les comparant aux observations faites sur la zircone soumise à l'action d'un courant électrique continu à haute température qui amène la création de nouvelles lacunes anioniques.

Au cours de l'oxydation du zirconium dans l'oxygène à des températures de l'ordre de 800°C sous pression atmosphérique et pour des durées d'une centaine d'heures, la couche d'oxyde formée est bleu noir et très adhérente. Sa structure étudiée par diffraction des rayons X est monoclinique. Lorsqu'on augmente la durée de l'oxydation, on constate l'apparition de points blancs d'oxyde. Peu à peu ces points blancs se développent latéralement et finissent par recouvrir toute la surface formant ainsi une couche d'oxyde blanc qui a tendance à se desquamer quand on poursuit l'oxydation pendant des durées très longues (*fig.* 1). Nous avons pu observer



Fig. 1. — Phénomène de desquamation de l'oxyde (échantillon de zirconium Kroll oxydé à 850°C pendant 290 h). (G × 400.)

par microscopie électronique quelques minces pellicules d'oxyde blanc ainsi détachées de leur support (*fig.* 2). Par diffraction électronique en transmission, nous avons constaté que l'oxyde observé était également monoclinique (*fig.* 3).

Ainsi le changement de coloration ne peut être attribué à un changement de structure cristalline. Il semble plutôt que ce changement de cou-

leur soit en relation avec les variations de stœchiométrie. Certains auteurs ont déjà fait l'hypothèse que l'oxyde noir serait plus pauvre en oxygène que l'oxyde blanc ([1]).

Il est également possible d'observer le changement inverse de coloration en traitant sous vide secondaire (2.10^{-6} mm de mercure) pendant quelques heures à 800°C un échantillon de zirconium oxydé et présentant en surface une couche d'oxyde blanc : l'oxyde redevient noir. Il semble que l'oxyde se soit appauvri en oxygène par suite de la dissolution de ce dernier dans le zirconium au cours de ce traitement. Une même couche blanche, isolée du métal, conserve sa couleur après un même traitement sous vide.



Fig. 2. — Mince couche de zircone desquamée observée en transmission par microscopie électronique. (G × 2 500.)

Nous pouvons rapprocher de ces constatations, certaines observations faites au cours d'essais d'électrotransport dans la zircone. Nous avons rapporté dans une Note précédente ([2]) que des transformations importantes se produisent dans la zircone stabilisée, traversée par un courant électrique continu dans une atmosphère d'argon à 1000°C. Nous avons ainsi observé que la zircone, blanche au départ, devenait noire et que son poids diminuait au cours de l'essai. Nous avons pu montrer que ce changement de couleur était lié à une perte d'oxygène entraînant la création de lacunes anioniques dans le réseau cristallin. La zircone noire ainsi obtenue redevient blanche et reprend sensiblement son poids initial par chauffage dans une atmosphère d'oxygène à 800°C. En traitant une pastille de zircone blanche pendant 6 h sous vide secondaire (6.10^{-6} mm de mercure) à 950°C ou dans une atmosphère d'argon à 1000°C on n'observe

pas de changement de couleur. Par contre, Livage et Mazières [3] ont observé que dans les mêmes conditions, de la zircone pulvérulente, obtenue par précipitation, devient noire. Ils attribuent ce changement de couleur (réversible par chauffage en atmosphère oxydante) à une non-stœchio-

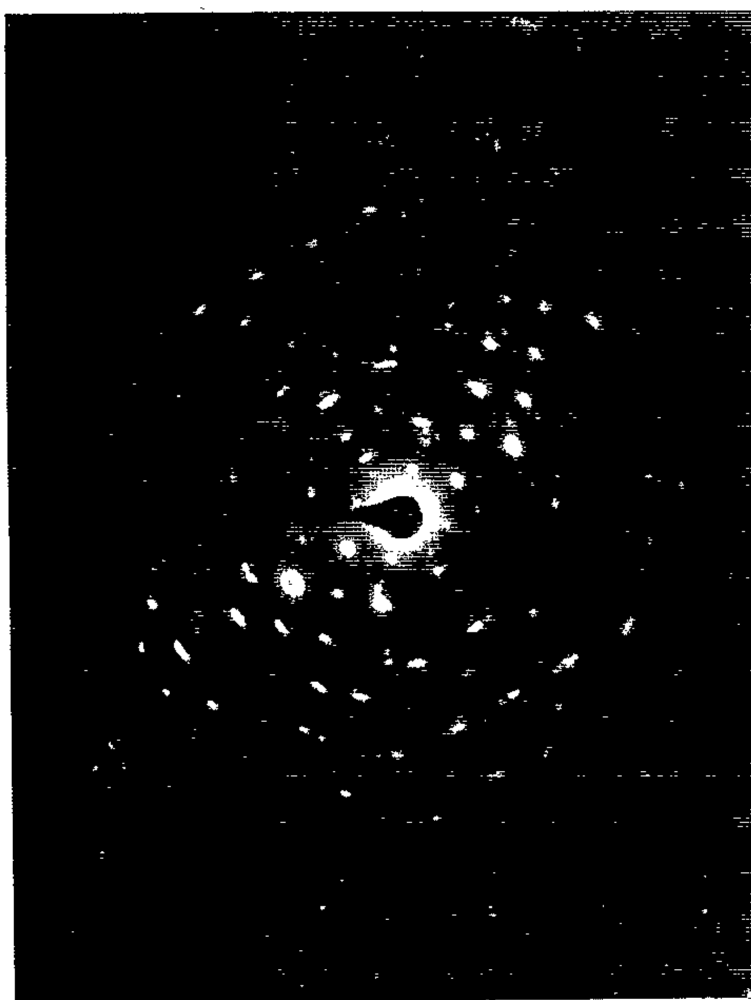


Fig. 3. — Diagramme de diffraction électronique correspondant à la couche d'oxyde de la figure 2.

métrie qui serait facilitée par l'état de division du produit de départ. Notons que l'oxyde sensiblement stœchiométrique obtenu en traitant l'oxychlorure de zirconium par l'ammoniaque est également blanc.

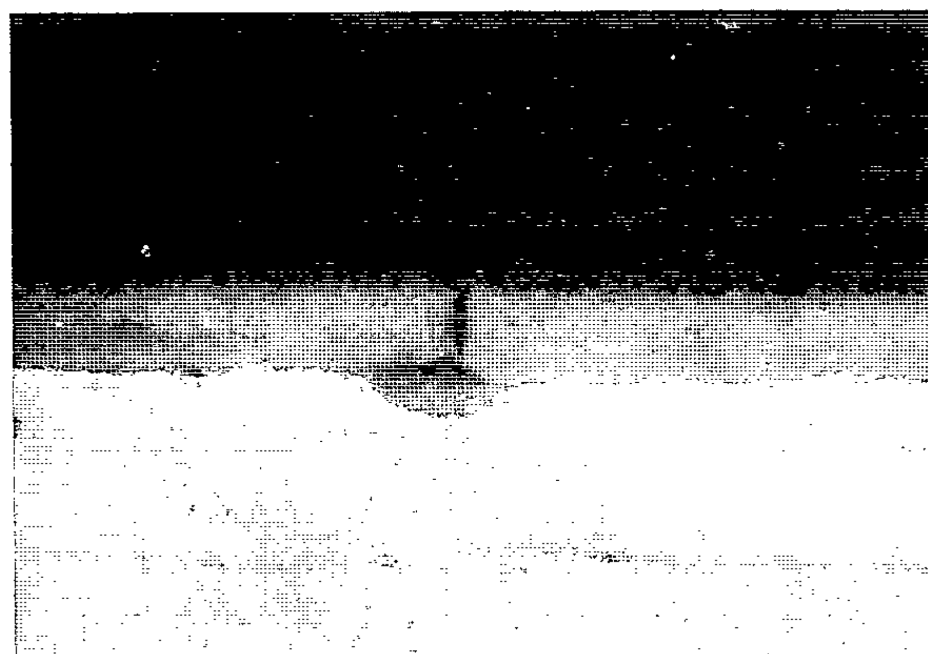


Fig. 4. — Formation de « champignons » à l'aplomb d'une fissure (échantillon de zirconium Kroll oxydé à 850°C pendant 190 h). (G × 250.)

En comparant ces résultats, il semble qu'on puisse en déduire que le film d'oxyde noir obtenu par oxydation a une composition sous-stœchiométrique avec des lacunes d'oxygène. La formation des lacunes est due

à la dissolution de l'oxygène dans le métal à l'interface métal-oxyde. Il en résulte l'existence d'un gradient de concentration en lacunes anioniques, inverse du gradient d'oxygène. Ces lacunes permettent la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde par un mécanisme lacunaire depuis l'interface oxyde-oxygène jusqu'à l'interface oxyde-métal. Au cours de cette période d'oxydation sous pression atmosphérique, la cinétique qui correspond à la diffusion des anions O^{-2} à travers l'oxyde, est sensiblement parabolique (4) (5). Le mécanisme proposé implique l'existence d'un gradient de concentration en oxygène dans la couche d'oxyde, les fortes concentrations étant situées au niveau de l'interface oxyde-oxygène. Les contraintes, dues à la dilatation de l'oxyde, provoquent la formation de fissures lorsque la couche d'oxyde atteint une certaine épaisseur. Par ces « puits » l'oxygène pénètre rapidement entraînant la formation de « champignons » (6) (*fig.* 4) et la saturation en oxygène de l'oxyde. La couche superficielle d'oxyde devient alors blanche au niveau des fissures, sa composition étant sensiblement stœchiométrique. L'influence de ces contraintes entraîne ainsi une dégradation de la couche d'oxyde et diminue la résistance à l'oxydation du zirconium aux températures élevées. Il faut remarquer que des additions de cuivre au zirconium, en faibles pourcentages, augmentent sa résistance à l'oxydation. Il est possible que l'introduction du cuivre dans le réseau de l'oxyde réduise le coefficient d'expansion et limite ainsi la formation de fissures (7).

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) H. B. Probst, E. B. Evans et W. M. Baldwin, *Scaling of zirconium at elevated temperatures*, Cleveland, avril 1959.

(2) G. Béranger, P. Desmarescaux et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1961.

(3) J. Livage et C. Mazières, Communication personnelle.

(4) G. Béranger et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6147.

(5) J. Debuigne et P. Lehr, Conférence sur la corrosion des matériaux pour réacteurs, Salzbourg, 4-9 juin 1962

(6) D. Whitwham, J. Boghen et J. Hérenguel, *Rev. Aluminium*, 244, 1957, p. 611.

(7) R. Darras, *Rev. Industries atomiques*, nos 1-2, 1963.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les propriétés thermoélectriques du carbure de bore aux hautes températures.* Note (*) de MM. **Guy Vuillard** et **Albert Luque**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le carbure de bore est un corps réfractaire résistant assez bien à l'oxydation. Le composé de formule B_4C est un semi-conducteur de type P dont le coefficient Seebeck et le facteur de mérite croissent constamment de la température ambiante jusqu'au-dessus de 1000°C. La résistivité, trop grande, est le point faible de ce composant thermoélectrique.

Un grand intervalle de solutions solides permet de faire varier largement composition et caractéristiques du carbure de bore.

Le carbure de bore est un composé macromoléculaire tridimensionnel formé par des icosaèdres réguliers, à 12 atomes de bore dont les cavités sont occupées par des atomes de carbone. Un groupement linéaire de 3 atomes de carbone assure le remplissage maximal de l'icosaèdre. Corrélativement, certaines propriétés physiques : densité, dureté, passent par une valeur maximale pour la composition $B_{12}C_3$.

L'étude cristallographique a montré que les compositions comprises entre B_4C et B_7C environ ont le même réseau cristallin rhomboédrique et constituent des solutions solides d'un type particulier. Longuet-Higgins et coll. ([1]) ont trouvé que les liaisons entre les atomes de bore présentent un déficit de 1/6 électron par atome.

Les cylindres de carbure de bore dont nous avons mesuré les caractéristiques thermoélectriques sont obtenus par frittage sous une pression de 250 kg/cm², à des températures voisines de 2100°, dans un moule de graphite placé sous vide secondaire. La composition est déterminée par dosage du carbone (CO_2) et du bore (acide borique).

Le carbure de bore fritté résiste assez bien à l'oxydation par l'air. Toutefois, à partir de 800°C, l'érosion est notable et s'accompagne d'un enrobage vitreux d'anhydride borique plus volatil que SiO_2. Le carbure de bore est moins bien protégé que le silicium contre l'oxydation aux températures élevées. Par contre dans le vide ou sous gaz de protection, le carbure de bore ne subit aucune transformation jusqu'à 2 200°C; la fusion complète n'intervient qu'au dessus de 2 350°C. On peut donc retenir 750° comme température limite d'utilisation dans l'air et 2 200° à l'abri de l'air.

Propriétés caractéristiques thermoélectriques. — Pour un générateur thermoélectrique, le rendement thermique croît avec le produit $(\alpha^2/\rho K)\, T_c$, où T_c est la température de la source chaude et $\alpha_2/\rho K$ est le facteur de mérite du corps étudié. Les caractéristiques à connaître sont donc :

— le coefficient Seebeck α, ou différence de potentiel en millivolts par degré entre la soudure chaude et la soudure froide;

— la résistivité électrique ρ en milliohms par centimètre;
— la conductibilité thermique K en watts par centimètre et par degré.

Mesure du coefficient Seebeck. — Nous avons utilisé le platine, dont le coefficient Seebeck est faible, comme référence dans la constitution des

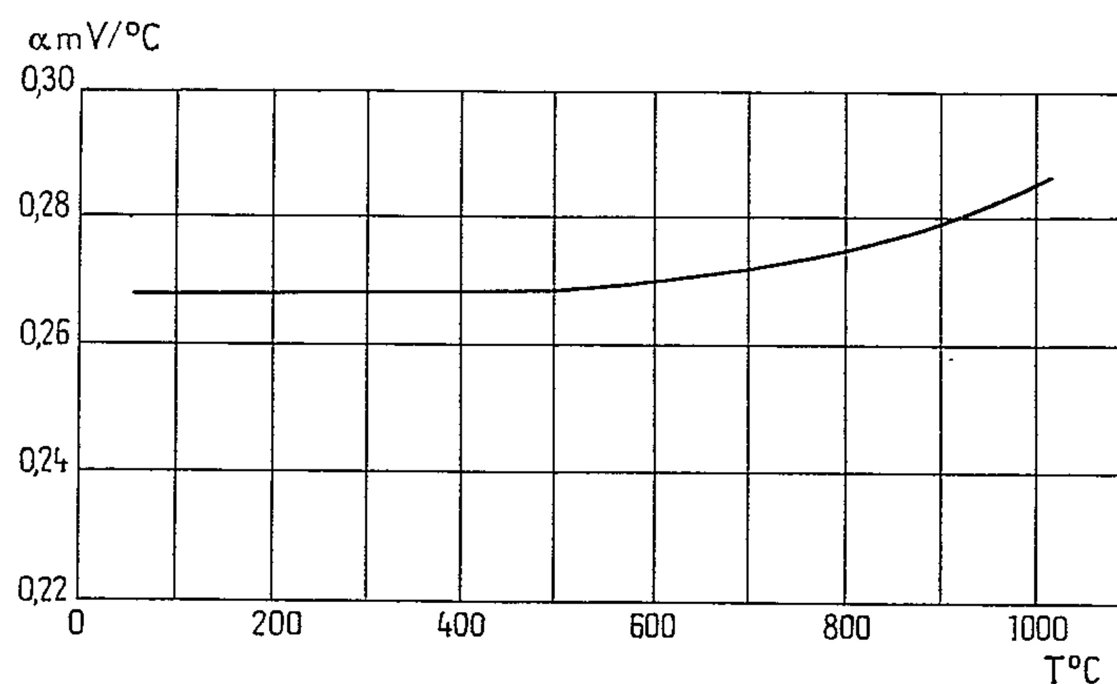


Fig. 1.

couples. Les mesures sont faites sur un barreau de 10 mm de diamètre traversant la paroi d'un petit four. L'extrémité intérieure est portée à une température T_c mesurée par un couple Pt-PtRh soudé sur le fil de platine de la jonction chaude. L'autre extrémité du barreau est portée à une température T_f obtenue par l'équilibre entre la chaleur amenée par

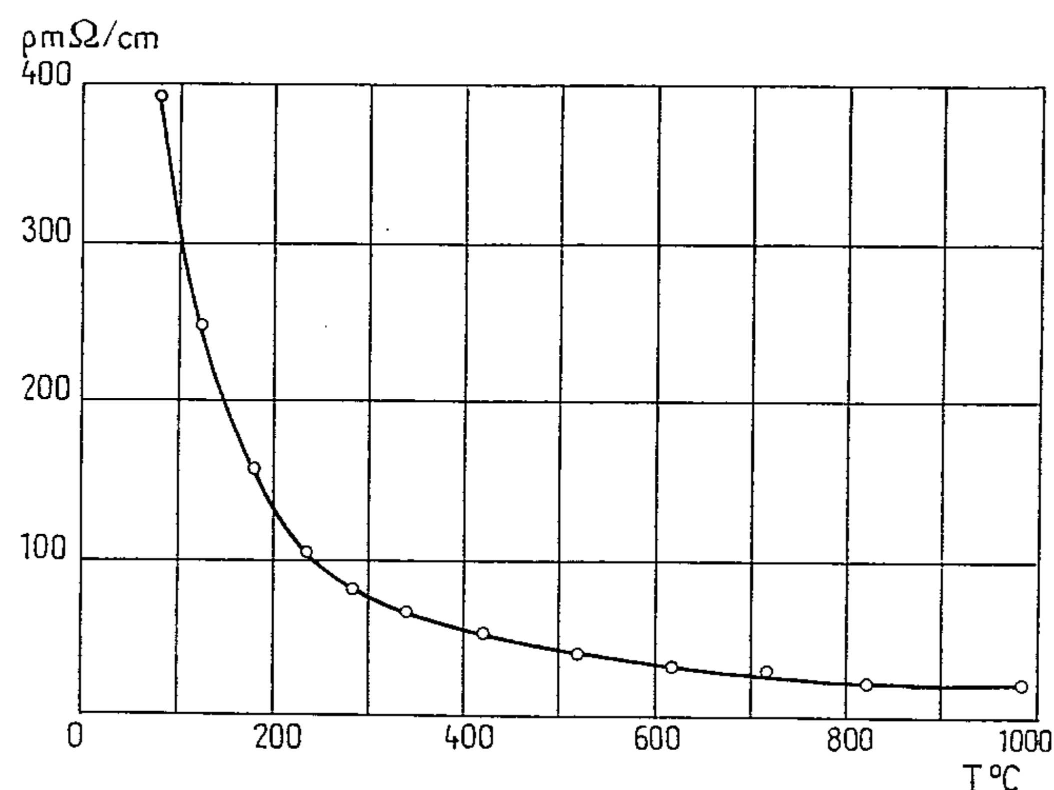


Fig. 2.

conductibilité thermique et la chaleur évacuée par rayonnement et convection dans l'air ambiant.

La mesure de T_f se fait au moyen d'un deuxième couple Pt-Pt Rh soudé sur le platine de la jonction froide.

Une série de mesures comprend les déterminations de T_c, T_f et de V = la différence de potentiel entre la soudure froide et la soudure chaude.

Les mesures sont continues et donnent trois courbes pour les valeurs de T_c, T_f et V en fonction du temps. A partir de ces courbes nous avons calculé des valeurs de $\alpha = dV/dT$ pour plusieurs échantillons.

Les courbes de α en fonction de T que nous avons obtenues sont presque identiques; aussi la figure 1 représente la moyenne des valeurs pour différents échantillons de composition voisine de B_4C.

Pour donner une idée de l'importance des f. é. m., citons la valeur $\Delta V = 173$ mV avec $T_c = 938^oC$ et $T_f = 300^oC$. La courbe $\alpha = f(V)$ presque rectiligne passe de 0,268 à 0,280 mV/degré entre 260 et 900°C.

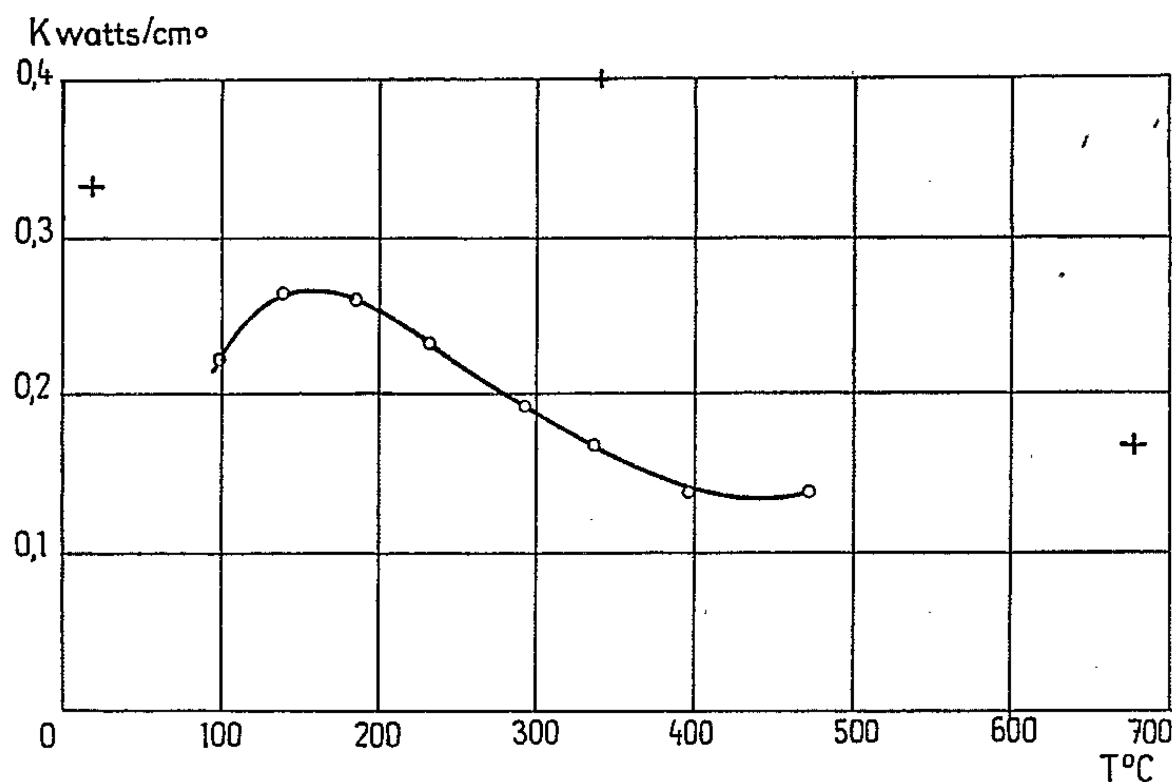


Fig. 3. — Conductibilité thermique.
Les cercles sont relatifs à un échantillon de composition B_4C.
Les croix correspondent à un échantillon plus riche en bore.

Résistivité électrique. — On mesure, dans l'air, la différence de potentiel entre deux trous percés diamétralement dans le cylindre, lui-même parcouru par une intensité connue de courant continu. Les résultats qui figurent ici sont relatifs à une éprouvette de composition B_4C. On constate que la résistivité est trop élevée pour un bon composant thermoélectrique. A 100°C, $\rho = 400$ mΩ/cm. Elle décroît assez rapidement et, à 800°C, $\rho = 20$ mΩ/cm.

Conductibilité thermique. — Les valeurs de la conductibilité thermique K sont déduites de mesures de diffusivité thermique D et de chaleurs spécifiques C calculées par la loi expérimentale donnée par King [2] :

$$C = 0,31 + 0,963.10^{-4}\,T - 1,88.10^{4}\,T^{-2},$$

T étant ici exprimé en degrés absolus.

En admettant pour la densité du carbure de bore $\mu = 2,5$ g/cm³, on détermine

$$K = 4,18\,DC\mu \quad \text{(W/degré.cm)}.$$

Les courbes de la figure 3 montrent les variations de K pour deux échantillons de carbure de bore. On peut en déduire que la conductibilité n'est pas trop grande pour la réalisation de piles thermoélectriques. Elle décroît de 0,4 à 0,100 W/cm.degré lorsque la température croît de 250 à 550°C.

Facteur de mérite. — Le facteur de mérite du carbure de bore étudié ne devient notable que vers 1100°K. A cette température, le coefficient Seebeck $\alpha = 0{,}29$ mV/degré la résistivité $\rho = 20$ mΩ/cm et $K = 0{,}1$ W/cm.degré par suite $Z = 0{,}042$, valeur qui approche les performances des alliages Ge-Si à la température ordinaire.

L'ensemble des données bibliographiques sur les propriétés thermoélectriques du carbure de bore permet d'espérer une amélioration très importante de la conductibilité électrique, en modifiant la composition de la solution solide et par addition d'impuretés métalliques.

Toutefois, les performances resteront inférieures à celles des solutions solides Ge-Si au-dessous de 1200°K. Par contre le point de fusion très élevé du carbure de bore lui donnerait un avantage indiscutable au-dessus de 1400°, à l'abri de l'air.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, 230, 1955, p. 110.
(2) E. G. King, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1949, p. 1298.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Collège Scientifique Universitaire d'Orléans,
château de la Source, Orléans, Loiret
et *Division O. M., Office National d'Études et Recherches aérospatiales,*
Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le mécanisme d'hydrolyse à haute température du monocarbure d'uranium.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

La réaction de la vapeur d'eau sur le monocarbure d'uranium a été étudiée à 1055°C sous une pression p comprise entre 5 et 60 mm de mercure; les constantes de vitesse, relatives à la croissance des deux couches de produits formés obéissent respectivement aux relations suivantes : pour la couche externe (UO_2), $k = ap/(1 + bp)$, pour la couche sous-jacente (UO_2 + C), $k' = cp^{1/6}$. Ces relations précisent utilement le mécanisme réactionnel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la cinétique de réaction de la vapeur d'eau entre 1000 et 1200°C sur le carbure d'uranium massif et montré que la couche de produits, résultant de cette réaction, a une structure et une loi de croissance complexes.

Une couche externe, d'épaisseur e, constituée de dioxyde d'uranium presque stœchiométrique s'édifie selon un régime linéaire, tandis que la couche qui lui est sous-jacente, d'épaisseur e', constituée d'un mélange du même oxyde UO_2 et de carbone, se développe selon une loi d'allure parabolique.

L'étude de cette réaction, faite alors sous une pression de vapeur d'eau égale à 23,5 mm de mercure, a été, depuis, poursuivie en faisant varier cette pression de 5 à 60 mm, la température restant fixée à 1055°C. La composition du monocarbure étudié correspond à la formule $UC_{1,03}$.

Le dispositif expérimental utilisé consiste, là encore, à faire circuler sur l'échantillon, dont on suit l'augmentation de masse par thermogravimétrie, un courant d'argon saturé de vapeur d'eau à une température donnée ([2]).

On mesure séparément sur micrographies les épaisseurs e et e' des deux couches formées, les thermogrammes ne servant qu'à vérifier l'absence d'incident durant la réaction ainsi qu'à estimer son degré d'avancement.

Désignons respectivement par k et k' les deux constantes de vitesses, relatives l'une à la croissance linéaire de la couche externe, l'autre au processus diffusionnel donnant une allure parabolique à la croissance de la couche interne. Pour la première couche on a simplement :

$$\frac{de}{dt} = k \quad \text{ou} \quad e = kt \quad (\textit{fig. } 1). \tag{1}$$

Pour la seconde, par contre, il faut tenir compte non seulement de sa formation, en régime parabolique, à la surface du monocarbure, mais aussi de sa disparition au profit de la couche externe. On aura donc :

$$\frac{de'}{dt} = \frac{k'}{e'} - k. \tag{2}$$

L'intégration de cette relation conduit à :

$$-e' + \frac{k'}{k} \ln\left(\frac{k'}{k' - ke'}\right) = kt. \tag{3}$$

On voit que la croissance de la couche interne ne peut être rigoureusement parabolique. L'épaisseur e' tend vers une limite, mais l'asymptote ne devient apparente que si l'on opère sous une pression de vapeur d'eau suffisante (*fig.* 2).

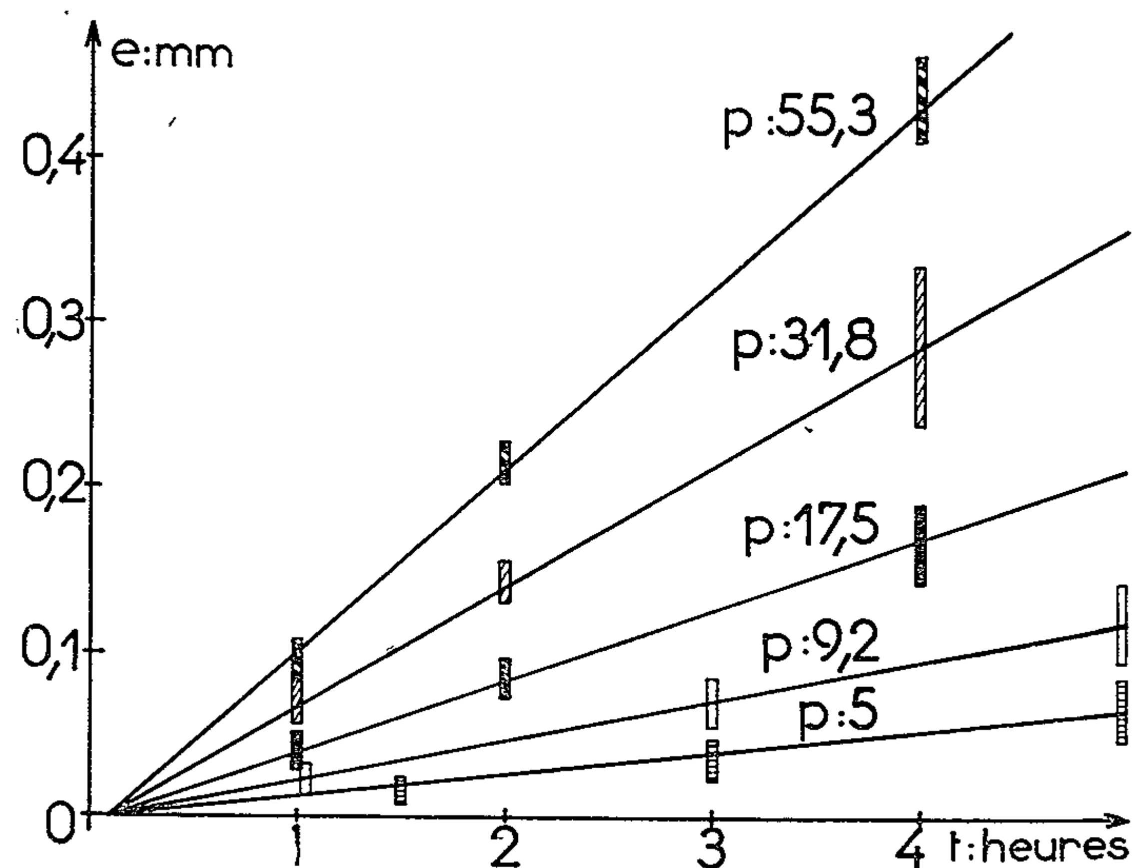


Fig. 1.

Des courbes de la figure 1, on déduit facilement k; le calcul direct de k', à partir des courbes de la figure 2 est alors possible. Toutefois la mauvaise définition des épaisseurs mesurées nous a conduit à opérer indirectement :

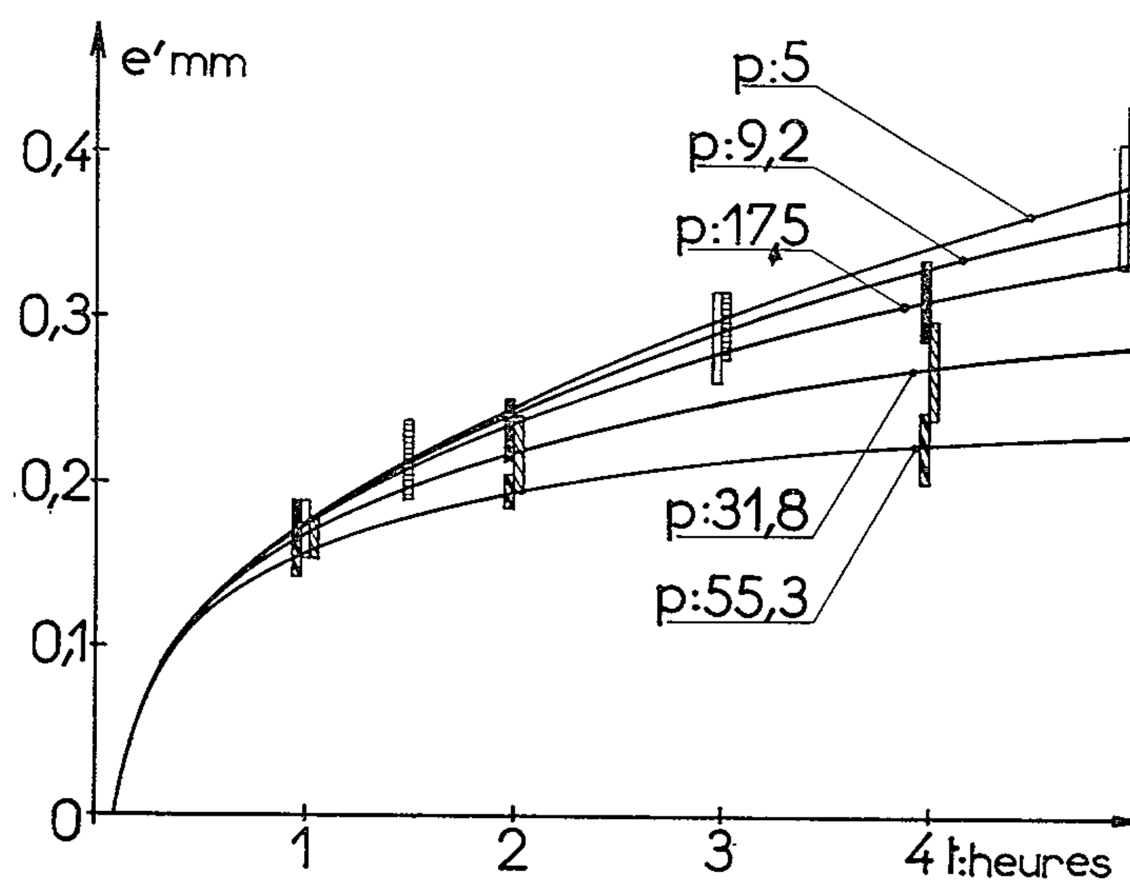


Fig. 2.

on construit, pour chaque pression, un faisceau de courbes $t = f(e')$ en donnant à k' différentes valeurs voisines de sa valeur moyenne et l'on prend pour valeur de k' celle correspondant à la courbe qui convient le mieux aux points expérimentaux.

Le tableau suivant rassemble les valeurs obtenues :

Pression H_2O (mm Hg)...	5.	9,2.	17,5.	31,8.	55,3.
k(mm.h^{-1})..............	0,013	0,024	0,043	0,073	0,110
k'(mm^2.h^{-1})............	0,0175	0,0192	0,0215	0,0238	0,0260

A l'aide des valeurs de k et k' nous avons construit (*fig.* 3) les courbes $k=f(p)$ et $k'=f(p)$. Ces courbes sont correctement représentées par les équations respectives :

$$k=\frac{ap}{1+bp}, \tag{4}$$

$$k'=cp^{\frac{1}{6}}, \tag{5}$$

où a, b et c sont des constantes.

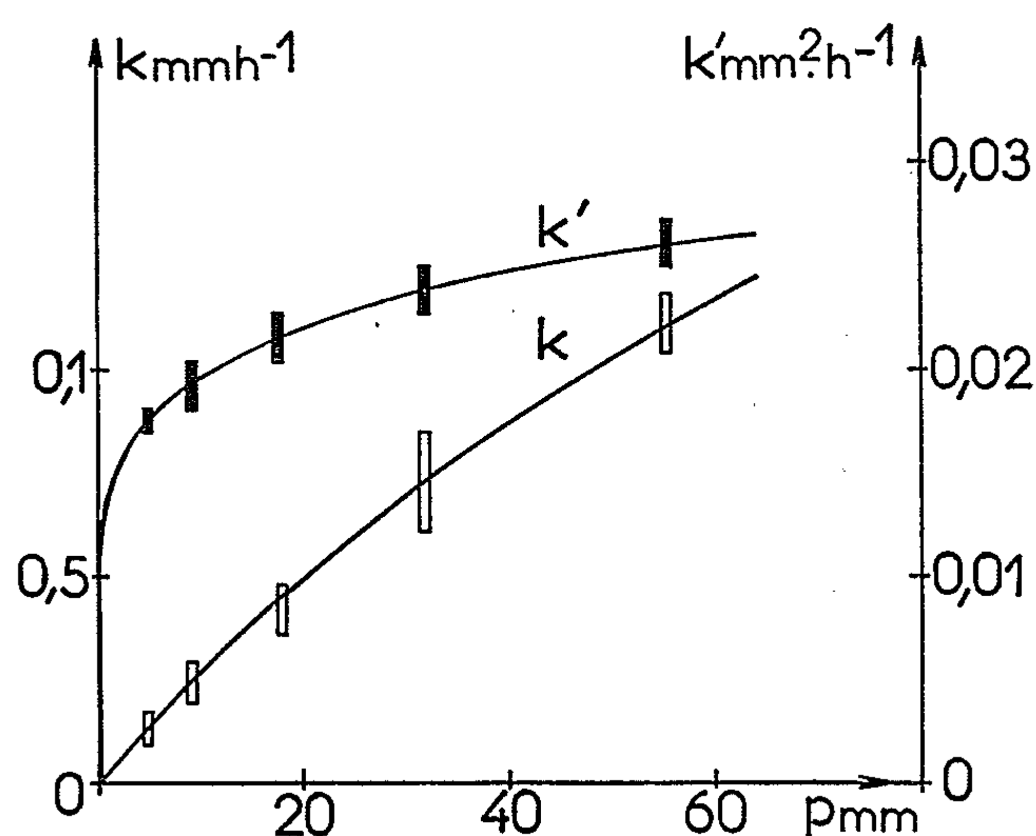


Fig. 3.

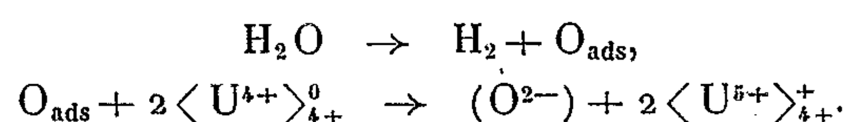
En utilisant les résultats de Besson et Soustelle ([3]) on peut alors tenter de préciser le mécanisme de la réaction étudiée.

La croissance linéaire de la couche externe poreuse résulterait d'un processus d'interface précédé de l'adsorption de vapeur d'eau moléculaire.

D'autre part, le processus limitant la croissance de la couche interne serait bien la diffusion des ions O^{2-} interstitiels, la puissance 1/6 pouvant résulter de la succession des étapes suivantes ([4]) :

$$H_2O \rightarrow H_2 + O_{ads},$$
$$O_{ads} + 2\langle U^{4+}\rangle^{0}_{4+} \rightarrow (O^{2-}) + 2\langle U^{5+}\rangle^{+}_{4+}.$$

Dans cette hypothèse, en effet, la concentration superficielle en interstitiels (O^{2-}) est liée à la pression de vapeur d'eau par la réaction :



$$|(O^{2-})| = k_1(p_O)^{\frac{1}{3}} = k_2(p_{H_2O})^{\frac{1}{6}}.$$

La constante k', qui est sensiblement proportionnelle au gradient de concentration en espèces diffusantes, obéit bien alors à la loi trouvée expérimentalement.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) C. MOREAU et J. PHILLIPPOT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4285.

(2) On a, préalablement, vérifié, en faisant circuler le gaz sur du perchlorate de magnésium occupant la place de l'échantillon de carbure, que la pression de vapeur d'eau au voisinage de celui-ci est très voisine de la valeur correspondant à la température de saturation. Les écarts, par défaut, de l'ordre de 5 % au plus, sont négligeables devant les erreurs commises sur l'évaluation des épaisseurs e et e'.

(3) J. BESSON et M. SOUSTELLE, Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, 1963.

(4) Nous désignons par $\langle U^{4+} \rangle^{0}_{4+}$ le cation U^{4+} dans son site normal et par (O^{2-}) l'anion O^{2-} interstitiel. Le principe de cette notation sera développé par ailleurs (5).

(5) J. BESSON, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Section de Métallurgie du Centre d'Études Nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres d'absorption des phénylchlorosilanes, phénylchlorogermanes et phénylchlorostannanes dans l'infrarouge.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Maire**, **Jacques Cassan**, **Bernard Leprêtre** et **Jean Marrot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés spectroscopiques des dérivés organométalliques aromatiques des éléments du groupe IV, nous avons déjà publié un Mémoire sur les spectres de résonance magnétique nucléaire des phénylchlorostannanes et des phénylchlorosilanes [1].

La présente Note porte sur les spectres infrarouges des dérivés phénylchlorés du silicium, du germanium et de l'étain. Les dérivés de l'étain avaient déjà fait l'objet d'une étude de Griffiths et Derwish [2], ceux du silicium d'un travail de Kriegsmann et Schwotka [3].

Notre propos était de voir comment l'augmentation du nombre d'atomes de chlore fixés sur le métal pouvait influer sur la position des bandes d'absorption. L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire avait montré que l'électronégativité de l'atome central allait en augmentant quand le nombre de ces atomes augmentait. On peut admettre que le spectre est composé de bandes dues aux vibrations internes du noyau aromatique et de bandes dues au squelette de la molécule. La masse relativement importante de l'atome central empêchant tout couplage entre les vibrations des noyaux aromatiques, les bandes dues aux groupes phényles subiront peu de modifications d'un composé à l'autre, sauf si, et c'est ce que nous voulions savoir, la nature des liaisons subit elle-même des modifications sensibles.

Partie expérimentale. — Les spectrographes utilisés étaient de 650 à 3 500 cm^{-1}, un Perkin-Elmer 21 à double faisceaux et à prisme de NaCl, et de 400 à 4 000 cm^{-1}, un Perkin-Elmer 125 à réseau.

Dans tous les cas, nous avons étudié les spectres en solution, avec des concentrations de l'ordre de 5 % en poids, et des cuves de 0,1 mm d'épaisseur. Jusqu'à 1200 cm^{-1}, le solvant était le sulfure de carbone, au-delà de 1400 cm^{-1} c'était le tétrachlorure de carbone.

Les dérivés solides ont été également étudiés sous forme de pastilles avec KBr, et de suspension dans le nujol et les liquides sous forme d'un film liquide de 0,01 mm d'épaisseur.

Le calibrage de l'échelle des spectromètres était controlé à l'aide des spectres de vibration-rotation de HCl, CH_4, CO_2 et NH_3. On peut estimer que la limite supérieure de l'erreur absolue sur les fréquences est de : 0,5 à 700 cm^{-1}, 1 à 1500 cm^{-1} et de 5 à 3 000 cm^{-1}.

Résultats et discussions. — Les spectres obtenus pour l'ensemble de ces produits sont peu différents, la quasi-totalité des bandes observées est donc due aux groupes phényles. Une identification sommaire des

TABLEAU I.

Ph_nMCl_{4-n} M.	n.	Notation selon Wilson. 6 a.	12.	13	17 b.	9 a.	9 b.	11.	4.
Si	1...	664 (e)	673 (m)	1116 (tF)	459 (F)	1186 (F)	1155 (e)	735 (tF)	688 (tF)
	2...	664 (e)	674 (m)	1116 (tF)	478 (tF)	1185 (F)	1154 (f)	736 (tF)	694 (tF)
	3...	662 (e)	676 (m)	1111 (tF)	491 (F)	1180 (F)	1151 (tf)	737 (F)	698 (tF)
	4...	662 (e)	675 (m)	1106 (tF)	510 (tF)	1180 (F)	1148 (tf)	740 (tF)	699 (tF)
Ge	1...	674 (e)	677 (f)	1086 (F)	454 (F)	1178 (f)	1157 (tf)	731 (tF)	686 (tF)
	2...	673 (e)	680 (f)	1092 (F)	458 (F)	1178 (m)	1154 (tf)	732 (tF)	690 (tF)
	3...	668 (e)	676 (m)	1089 (F)	465 (F)	1178 (m)	1151 (tf)	730 (tF)	692 (tF)
	4...	664 (e)	671 (m)	1088 (F)	476 (F)	1182 (m)	1148 (f)	731 (tF)	695 (tF)
Sn	1...	660 (tf)	672 (f)	1067 (F)	438 (F)	1188 (f)	1158 (f)	727 (tF)	686 (tF)
	2...	663 (tf)	674 (f)	1074 (F)	440 (F)	1190 (f)	1159 (f)	727 (tF)	691 (tF)
	3...	664 (tf)	674 (f)	1075 (F)	442 (F)	1189 (f)	1157 (f)	728 (tF)	694 (tF)
	4...	666 (tf)	670 (f)	1075 (F)	444 (F)	1188 (f)	1152 (f)	728 (tF)	698 (tF)

bandes peut être faite à l'aide des données de la littérature relatives aux dérivés monosubstitués du benzène. La majorité des bandes ne subit que des déplacements négligeables, ce qui justifie l'hypothèse de l'indépendance des noyaux benzéniques; quelques-unes pourtant voient leur fréquence varier dans des proportions supérieures aux erreurs expérimentales. La plus sensible paraît être la bande qui se trouve entre 690 et 700 cm^{-1} attribuable au mode ν 4 ([4]). Whiffen ([5]) avait constaté en étudiant les monohalogénobenzènes que seules six bandes étaient sensibles à la nature du substituant. Ces bandes sont numérotées par Wilson : ν 6 *a*, ν 12, ν 13, ν 15, ν 16 *b* et ν 17 *b*. La variation de fréquence de ces vibrations qualifiées de « X sensitive » est probablement due à la variation de la masse du substituant X et non à un effet électronique de X. Griffiths et Derwish avaient signalé que les fréquences des bandes ν 11, ν 4, ν 9 *a* et ν 9 *b* variaient dans la série des phénylchlorostannanes. A l'intérieur d'une série de composés du type Ph_nMCl_{4-n} le déplacement des bandes ne peut être dû à un effet de masse et doit être attribué à des effets électroniques. Les fréquences observées pour celles des bandes ci-dessus qui se situent entre 400 et 4 000 cm^{-1} sont rassemblées dans le tableau I. Parmi les bandes « X sensitive » de Whiffen, les bandes ν 6 *a*, ν 12, ν 13 et ν 17 *b*, sont situées entre 400 et 4 000 cm^{-1}. Aux erreurs expérimentales près, pour un même élément M, seule la bande ν 17 *b* varie, tandis que la variation de ν 13 reflète celle de la masse de M. Cette bande peut être considérée comme caractéristique d'un noyau phényle lié à l'élément M.

Parmi les bandes signalées par Griffiths et Derwish, les fréquences des bandes ν 4 et ν 9 *b* varient avec *n* de façon sensible. Dans tous les cas ν 17*b* et ν 4 augmentent avec *n*, tandis que ν 9 *b* diminue. Si cette variation était due à un effet de masse, elle se traduirait par une diminution de la fréquence avec *n*. Kross et Fassel ([7]) ont montré que la fréquence de ν 9 *b*

augmente avec l'électronégativité du substituant. Il s'ensuit que l'électronégativité de M doit augmenter de Ph_4M à $PhMCl_3$. Or les fréquences des bandes ν 4 et ν 17 *b* varient en sens inverse. Mais ν 4 et ν 17 *b* sont des déformations gauches du cycle, tandis que ν 9 *b* est du type βC—H. Les éléments Si, Ge et Sn disposent d'orbitales *d* vides qui peuvent participer à des liaisons *p*π-*d*π, et ceci d'autant mieux que les atomes de chlore attirent les électrons de l'atome M. Un tel effet doit rendre plus facile une déformation gauche du noyau et abaisser la fréquence correspondante. Ceci se traduit également par une variation dans la nature de la liaison M—Cl qui a été constatée par résonance quadripolaire (8).

En conclusion, dans les trois séries de dérivés phénylchlorés étudiés, le pouvoir électroattratif de l'atome central croît avec le nombre d'atomes de chlore qu'il porte, ce qui confirme les résultats de l'étude des spectres dans l'ultraviolet (9).

En ce qui concerne les liaisons M-Ph et M-Cl, elles sont situées pour la plupart en dehors des limites de notre spectromètre. Pourtant, on a pu attribuer à la vibration de tension asymétrique Ph-M les fréquences suivantes :

$$\text{Si} : 500\ \text{cm}^{-1}; \quad \text{Ge} : 460\ \text{cm}^{-1};$$

les vibrations de tension symétrique apparaissant à

$$\text{Si} : 423\ \text{cm}^{-1}; \quad \text{Ge} : < 400\ \text{cm}^{-1}.$$

Les liaisons M-Cl donnent des bandes qui sont également à des fréquences très basses; on a cependant observé les suivantes :

$$\nu\,\text{Si–Cl} : 537\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu_{sym}\text{SiCl}_2 : 458\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu_{asym}\text{SiCl}_2 : 577\ \text{cm}^{-1};$$
$$\nu\,\text{Ge–Cl} : 426\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu_{sym}\text{GeCl}_2 : 403\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu_{asym}\text{GeCl}_2 : 430\ \text{cm}^{-1}.$$

L'hypothèse de l'absence de couplage entre les différents noyaux benzéniques est d'autant mieux vérifiée que l'atome central est plus lourd, et en fait, dans le cas des dérivés du silicium comportant au moins deux noyaux aromatiques, les bandes ν 4 et ν 11 sont dédoublées.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) J.-C. MAIRE et F. HEMMERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2785.
(2) J. S. GRIFFITHS et G. A. W. DERWISH, *Mol. Spectroscopy*, 5, 1960, p. 148.
(3) H. KRIEGSMANN et K. H. SCHWOTKA, *Z. Physik. Chem.*, 209, 1958, p. 261.
(4) Les notations adoptées sont celles de Wilson (6).
(5) D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1350.
(6) E. B. WILSON, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 706.
(7) R. D. KROSS et V. A. FASSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5858.
(8) E. D. SWIGER et J. D. GRAYBEAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1464.
(9) J. MARROT, J. C. MAIRE et J. CASSAN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3931.

*(Faculté des Sciences,
Traverse de la Barasse, Marseille,* 13e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Moments dipolaires de diesters α-halogénés.* Note (*) de MM. **René Gélin** et **Jean Fantino**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réactivité des diesters α-halogénés dans diverses réactions subit une variation, en fonction du nombre d'atomes de carbone, que nous avons essayé de relier à des propriétés physiques telles que le moment dipolaire. Nous avons décelé une faible alternance de ces moments dipolaires comme pour les diesters.

Les moments dipolaires ont été calculés à partir des constantes diélectriques en appliquant la formule de Debye :

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N \alpha_0 + \frac{4}{9}\frac{\pi N \mu^2}{kT} = P_E + P_A + P_\mu = P,$$

μ étant le moment dipolaire et α_0 la polarisabilité de la molécule. Les constantes diélectriques ε ont été mesurées sur des solutions diluées (entre 0,3 et 5 %) dans le benzène à 25°, à l'aide d'un pont de Schering, sous une fréquence de 1 Mc. Il est nécessaire de tenir compte de la polarisation du solvant et il faut extrapoler pour une concentration nulle. L'extrapolation a été faite d'après la méthode d'Halverstadt et Kumler [1].

La polarisation électronique P_E a été tirée de la réfraction moléculaire (pour la raie D du sodium) et l'extrapolation pour une concentration nulle a été faite d'après la même méthode d'Halverstadt et Kumler.

La polarisation atomique P_A a été fixée à 7 % de la polarisation électronique.

Les courbes expérimentales :

— variation du volume spécifique V_{12} des solutions en fonction de la concentration ω_2 du diester halogéné dans le benzène;

— variation de l'indice de réfraction des solutions n_{12} en fonction de ω_2;

— variation de la constante diélectrique des solutions ε_{12} en fonction de ω_2 ont été lissées mathématiquement par la méthode des moindres carrés.

Pour vérifier l'appareillage, nous avons mesuré le moment dipolaire du nitrobenzène à 25° dans le benzène et nous avons trouvé 4,05 D, ce qui est en bon accord avec la littérature [2].

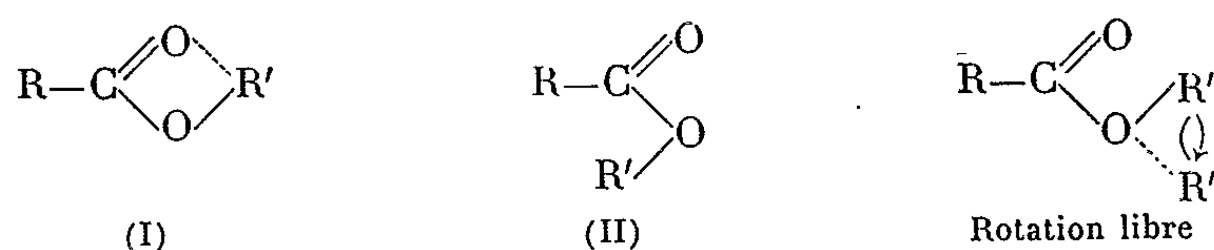
Les valeurs que nous avons trouvées sur les diesters α-halogénés ne peuvent être présentées qu'en comparaison avec les valeurs des moments dipolaires des monoesters halogénés. Nous avons d'ailleurs repris les mesures des moments des diesters afin que toutes les valeurs utilisées soient déterminées dans les mêmes conditions (solvant, concentration, température).

Monoesters. — On trouve expérimentalement pour un monoester la valeur de 1,6 D. Si l'on admet la rotation libre autour de la liaison simple C—O, le moment qu'on peut calculer par composition des moments dipolaires partiels est de 2,5 D. Les valeurs qu'on peut calculer pour les structures (I) et (II) sont respectivement de 1,5 à 3,5 D. Les esters

sont donc sous la forme (I); si nous considérons les positions de R et de R′, nous pouvons appeler cette structure S-*trans*.

La structure S-*trans* (I) peut être attribuée à l'attraction de R′ par l'atome d'oxygène du carbonyle.

D'après Marsden et Sutton ([3]), l'empêchement de rotation libre est dû au caractère partiel de double liaison de la liaison C—O :



(I) (II) Rotation libre

Monoesters α-halogénés. — On ne trouve dans la littérature qu'une seule étude ([4]) sur les moments dipolaires des monoesters α-halogénés. On peut envisager les formules limites suivantes pour la structure d'un ester α-halogéné :



(III) S-*trans* (IV) S-*cis*

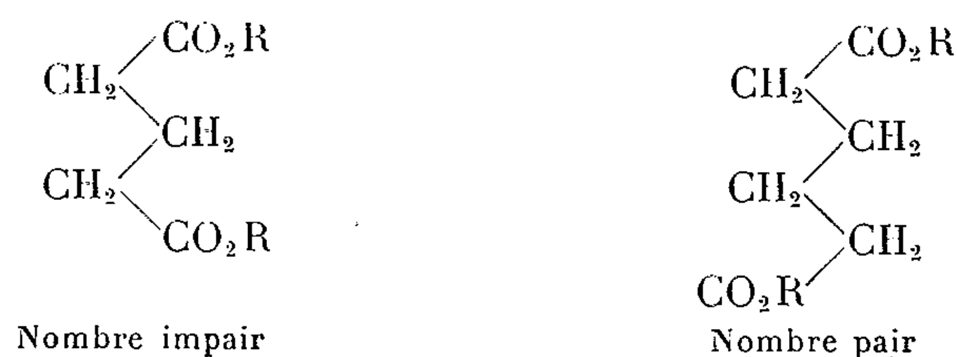
La valeur expérimentale pour le chloracétate d'éthyle est de 2,6 D, alors que les moments partiels du chlore et de la fonction ester devraient se compenser.

En admettant la structure S-*trans* (I) démontrée pour les esters normaux, et en plaçant l'atome de chlore dans la position la plus favorable (alors que l'atome de chlore doit tourner librement), on trouve par la composition des moments dipolaires partiels un moment dipolaire maximal de 2,4 D. La valeur expérimentale plus élevée de 2,6 D s'explique par une contribution importante de la forme S-*cis* (IV), par suite d'une attraction de R′ par l'atome de chlore.

Diesters. — Sur les diesters, nous avons trouvé une alternance des moments dipolaires déjà signalée par Smith et Walls ([5]) (*voir* tableau).

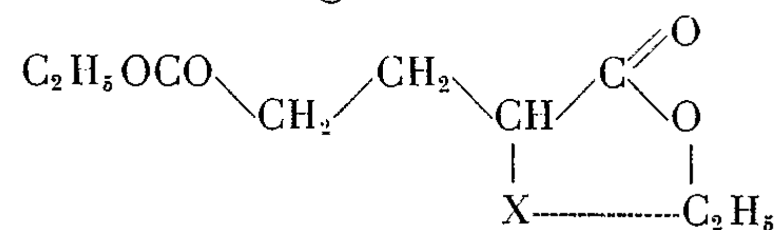
Diesters éthyliques.	$\left(\frac{\partial V_{12}}{\partial \omega_2}\right)_{\omega_2 \to 0}$	$\left(\frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial \omega_2}\right)_{\omega_2 \to 0}$	$\left(\frac{\partial n_{12}}{\partial \omega_2}\right)_{\omega_2 \to 0}$	P.	P_E.	P_μ.	$\mu_{25°}$ (debyes).
Succinate..........	—0,182	3,20	—0,073	154,7	42,0	109,9	2,32
Glutarate..........	—0,163	3,47	—0,072	178,0	46,6	128,2	2,50
Adipate...........	—0,161	3,00	—0,073	173,3	50,0	119,8	2,42
Pimélate...........	—0,142	2,94	—0,068	184,1	54,6	125,5	2,48
α-chlorosuccinate...	—0,278	3,76	—0,055	201,4	46,5	151,7	2,73
α-chloroglutarate...	—0,258	4,01	—0,056	226,7	50,7	172,4	2,90
α-chloradipate.....	—0,251	4,25	—0,045	252,2	56,0	192,3	3,07
α-chloropimélate...	—0,264	4,11	—0,046	259,3	58,0	197,3	3,11
Bromomalonate....	–	–	–	–	–	–	2,64
α-bromosuccinate...	—0,428	2,82	—0,022	188,7	50,2	134,9	2,57
α-bromoglutarate...	—0,380	3,75	—0,030	249,5	55,5	190,1	3,05
α-bromadipate.....	—0,392	3,58	—0,021	252,9	59,8	188,8	3,04
α-bromopimélate...	—0,362	3,50	—0,029	263,7	63,2	196,1	3,10

Les diesters à nombre impair d'atomes de carbone ont un moment plus élevé que ceux à nombre pair. On peut attribuer cette différence à la contribution élevée des structures suivantes :



Diesters α-halogénés. — Sur les diesters α-halogénés nous constatons une augmentation des moments dipolaires par rapport à ceux des diesters ainsi qu'une alternance, mais moins nette que pour les diesters.

On doit donc admettre une contribution importante de la structure S-*cis* de la fonction ester voisine de l'halogène :



Alors qu'un ester possède la fonction S-*trans* définie ci-dessus, le radical alcoyle des esters ou des diesters α-halogénés est beaucoup plus libre en rotation et se trouve attiré, soit par l'oxygène, soit par l'halogène. La contribution de la structure S-*cis* de l'ester augmente le moment dipolaire.

(*) Séance du 10 mai 1965.

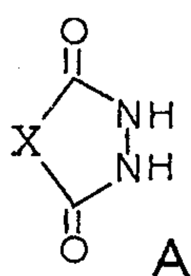
(1) I. F. Halvérstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(2) C. G. Lefèvre et R. J. W. Lefèvre, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1135.
(3) R. J. B. Marsden et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1383.
(4) M. A. Luferova et Ya. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 59, 1948, p. 79.
(5) C. P. Smyth et W. S. Walls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 527.

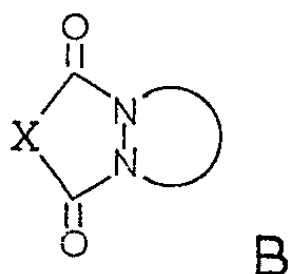
(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

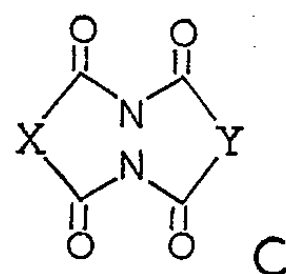
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrazides cycliques condensés.* Note (*) de MM. ANDRÉ LE BERRE et JEAN GODIN, présentée par M. Charles Dufraisse.

La condensation d'un chlorure d'acide dicarboxylique sur un hydrazide cyclique (A) peut conduire, dans un grand nombre de cas, aux tétraoxohydrazines bicycliques (C), symétriques ou non.

Les hydrazides cycliques (A) donnent aisément des dérivés monoalkylés ou monoacylés, à l'oxygène ou à l'azote, et plus difficilement des dérivés O-N et surtout N-N-disubstitués. Il est possible, toutefois, de réaliser la N-N-disubstitution au moyen de réactifs bifonctionnels convenables tels que des diacides, des acides α-éthyléniques, etc., et d'obtenir des composés bicycliques variés (B).

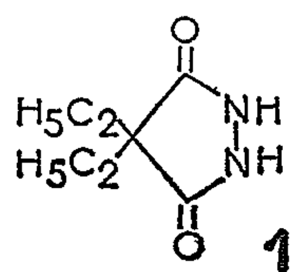


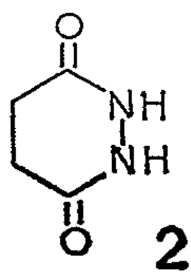


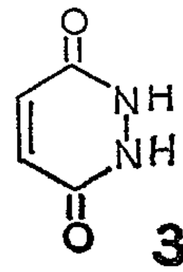


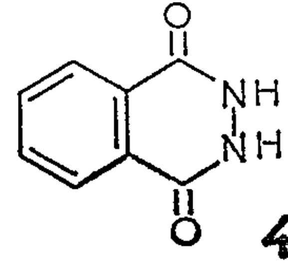
Nous décrirons seulement ici un certain nombre de tétraoxohydrazines(C), dont la structure résulte de la mise en commun des atomes d'azote de deux hydrazides cycliques quelconques. Les composés connus, tous symétriques, c'est-à-dire formés de cycles de même type et portant les mêmes substituants, sont relativement peu nombreux. Ils ont été préparés, soit par acylation au moyen d'un acide dicarboxylique de l'hydrazine ([1]) ou d'un hydrazide cyclique ([2]), soit par diverses réactions de dégradation [([3]), ([4])].

Nous avons cherché à obtenir des corps bicycliques symétriques ou non, par réaction de divers diacides simples, oxalique, malonique, succinique et phtalique, sur quelques hydrazides facilement accessibles, la diéthyl-4.4 pyrazolidinedione-3.5 (1), les hydrazides succinique (2), maléique (3) et phtalique (4).



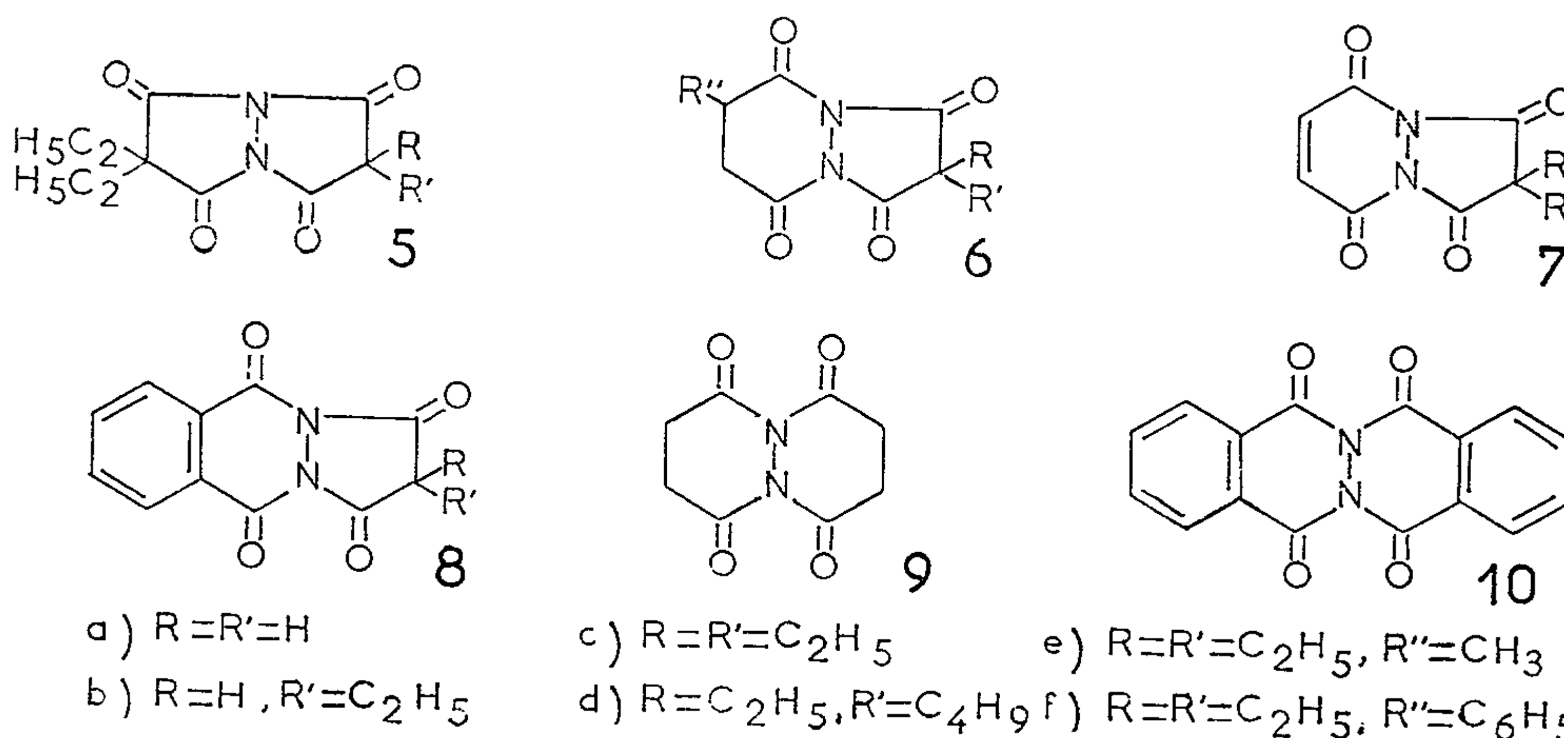






La technique la plus satisfaisante consiste à chauffer, dans le nitrobenzène, des quantités stœchiométriques de l'hydrazide et du chlorure d'acide, à la température à laquelle il y a dégagement d'acide chlorhydrique (60 à 150°).

Ce procédé n'a cependant pas permis d'obtenir des corps renfermant un cycle tétragonal. En effet, la condensation du chlorure d'oxalyle sur les hydrazides cités plus haut, fournit, vers 60-100°, des produits chlorés très instables, puis, à 160-200°, des polymères incristallisables. Néanmoins, le chlorure d'acide formé dans le premier stade de la réaction avec l'hydrazide diéthylmalonique (1) a pu être isolé. Ce composé, le chlorure de diéthyl-4.4 pyrazolidinedione-3.5 oxaloyl-1, $C_9H_{11}O_4N_2Cl$, prismes incolores, F_{inst} 136°, s'hydrolyse, lentement dans l'air humide, immédiatement dans l'eau, avec départ d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone et formation de l'hydrazide malonique initial. Lorsqu'on tente de le cycliser, soit par chauffage à sec ou dans le nitrobenzène, soit à froid en présence de pyridine, on n'obtient que des produits amorphes, insolubles dans les solvants.



Les tétraoxohydrazines à deux cycles pentagonaux (5), par contre, se forment directement par réaction d'un chlorure de malonyle sur une pyrazolidinedione-3.5. Cependant, si l'on peut choisir un chlorure indifféremment substitué, il n'en est pas de même pour l'hydrazide malonique dont seuls les dérivés disubstitués en C_4 sont connus. Nous avons utilisé la diéthyl-4.4 pyrazolidinedione-3.5 (1), sur laquelle nous avons condensé le chlorure de malonyle et les chlorures d'éthyl-, de diéthyl- et de butyl-éthyl-malonyle. On obtient ainsi avec de bons rendements des dérivés du 1 H, 5 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyrazole (2 H, 6 H) tétrone-1.3.5.7 (5), à savoir, trois composés non symétriques : le diéthyl-2.2 (5 *a*), $C_{10}H_{12}O_4N_2$, bâtonnets incolores (AcOH), F_{inst} 252°, le triéthyl-2.2.6 (5 *b*), $C_{12}H_{16}O_4N_2$, aiguilles incolores (benzène-cyclohexane) F_{inst} 122°, et le butyl-2 triéthyl-2.6.6 (5 *d*) $C_{16}H_{24}O_4N_2$, aiguilles incolores (éther de pétrole), F_{inst} 118°, et un composé symétrique déjà connu [5] : le tétraéthyl-2.2.6.6 (5 *c*). Les composés 5 *a* et 5 *b* possèdent un hydrogène mobile et sont doués de propriétés acides. Le premier donne facilement, par ébullition dans l'anhydride acétique, un dérivé monoacétylé, tandis que le second ne

réagit pas dans ces conditions. Ces tétraoxohydrazines non symétriques, 5 *a* et 5 *b*, sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse car, par simple ébullition dans l'eau, elles régénèrent quantitativement la diéthyl-4.4 pyrazolidinedione-3.5. Les produits tétraalkylés, 5 *c* et 5 *d*, par contre, ne s'hydrolysent pas dans l'eau pure.

Les dérivés de la pyrazolo-pyridazinetétrone (6), dont la préparation peut être envisagée, sont beaucoup plus nombreux que ceux de la série précédente, en raison de la diversité des matières premières utilisables. On s'est limité toutefois à la préparation d'un petit nombre de composés typiques. La réaction du chlorure de malonyle respectivement avec les hydrazides succinique (2), maléique (3) et phtalique (4), fournit les composés suivants : la dihydro-6.7 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (6 *a*), $C_7H_6O_4N_2$, paillettes jaunes (AcOH), F_{inst} 290° (avec décomposition), la 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (7 *a*), $C_7H_4O_4N_2$, feuillets jaunes, F_{inst} 360° (avec décomposition), et la 1 H-pyrazolo [1.2-*b*] phtalazine (2 H) tétrone-1.3.5.10 (8 *a*), $C_{11}H_6O_4N_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 330° (avec décomposition). Ce sont des corps acides, thermiquement instables et assez peu solubles dans les solvants courants. L'ébullition dans l'eau pure de 7 *a* et 8 *a* provoque leur scission en les hydrazides maléique et phtalique, mais l'hydrolyse de 6 *a* fournit un mélange d'acide succinique et de produit amorphe (résultant probablement de la décomposition de l'hydrazide malonique préalablement formé).

Les dérivés monoalkylés en 2 sont préparés de même par réaction du chlorure d'éthylmalonyle sur les hydrazides cycliques hexagonaux mentionnés plus haut. On obtient ainsi : l'éthyl-2 dihydro-6.7 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (6 *b*), $C_9H_{10}O_4N_2$, feuillets incolores (éthanol), F_{inst} 202°, l'éthyl-2 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (7 *b*), $C_9H_8O_4N_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 135° (avec décomposition), et l'éthyl-2 1 H-pyrazolo [1.2-*b*] phtalazine (2 H) tétrone-1.3.5.10 (8 *b*), $C_{13}H_{10}O_4N_2$, aiguilles jaunes (éthanol), F_{inst} 188°. Leurs propriétés sont voisines de celles des composés correspondants non substitués en 2; leur comportement à l'hydrolyse, en particulier, est le même. Toutefois les dérivés monoéthylés, 6 *b* et 8 *b*, sont plus stables que les corps non substitués correspondants, 6 *a* et 8 *a*, et aussi plus solubles dans les solvants usuels; d'autre part, ils donnent facilement un dérivé monoacétylé. Il n'en est pas de nême pour 7 *b*, lequel, hygroscopique et thermiquement instable, ne donne pas de dérivé acétylé.

Enfin, les dérivés dialkylés en 2 suivants, sont préparés avec le chlorure de diéthylmalonyle : la diéthyl-2.2 dihydro-6.7 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (6 *c*), $C_{11}H_{14}O_4N_2$, prismes incolores (éthanol), F_{inst} 252°, la diéthyl-2.2 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (7 *c*), $C_{11}H_{12}O_4N_2$, feuillets incolores (éthanol), F_{inst} 174°,

et la diéthyl-2.2 1 H-pyrazolo [1.2-*b*] phtalazine (2 H) tétrone-1.3.5.10 (8 *c*), $C_{15}H_{14}O_4N_2$, bâtonnets incolores (éthanol), F_{inst} 174°.

Les dérivés des acides succinique et phtalique, 6 *c* et 8 *c*, ont été également obtenus par une autre voie, en quelque sorte symétrique de la précédente, c'est-à-dire par la condensation des chlorures de succinyle et de phtalyle sur la diéthyl-4.4 pyrazolidinedione-3.5 (1). On a préparé aussi suivant le même schéma, à partir des chlorures de méthyl- et de phényl-succinyle, la diéthyl-2.2 méthyl-6 dihydro-6.7 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2 H) tétrone-1.3.5.8 (6 *d*), $C_{12}H_{16}O_4N_2$, prismes incolores (éthanol), F_{inst} 166°, et la diéthyl-2.2 phényl-6 dihydro-6.7 1 H-pyrazolo [1.2-*a*] pyridazine (2H) tétrone-1.3.5.8 (6 *e*), $C_{17}H_{18}O_4N_2$, bâtonnets incolores (benzène), F_{inst} 185°.

Tous ces composés dialkylés sont neutres, fondent sans décomposition et sont normalement solubles dans les solvants usuels. Ils s'hydrolysent tous par ébullition dans l'eau; à partir des composés 7 *c* et 8 *c*, on récupère quantitativement les hydrazides maléique et phtalique, tandis qu'avec 6 *c* la scission hydrolytique s'effectue sur le cycle hexagonal, car on retrouve l'hydrazide diéthylmalonique.

Nous avons essayé encore d'obtenir des tétraoxohydrazines bicycliques hexagonales en condensant, sur les hydrazides succinique, maléique et phtalique, les chlorures des acides dicarboxyliques-1.4 précédemment utilisés. En fait, nous n'avons réussi à obtenir que les composés symétriques, déjà connus (6, 2) : la perhydropyridazino [1.2-*a*] pyridazine-tétrone-1.4.6.9 (9) et la phtalazino [2.3-*b*] phtalazinetétrone-5.7.12.14 (10), en traitant respectivement, par les chlorures de succinyle et de phtalyle, les hydrazides succinique (2) et phtalique (4). Lorsqu'on fait réagir un hydrazide et un chlorure, dérivés d'acides différents, il ne se forme pas les tétraoxodiazines non symétriques attendues, mais des produits qui résultent vraisemblablement d'une décomposition de ces dernières. Par exemple, l'action du chlorure de phtalyle sur les hydrazides succinique (2) et maléique (3) fournit, dans les deux cas, un même composé qui est la phtalazinophtalazinetétrone (10).

La structure tétraoxohydrazinique (C) des composés que nous avons préparés est confirmée par l'examen de leurs spectres d'absorption ultraviolette; la structure isomère bisimidique, dont la formation dans le conditions indiquées plus haut n'est pas impossible ([6]), peut être écartée.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) A. W. Dox, *J. Amer. chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3674.
([2]) H. D. K. Drew et H. H. Hatt, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 16.
([3]) H. Ruhkopf, *Ber.*, 73, 1940, p. 820.
([4]) T. J. Kealy, *J. Amer. chem. Soc.*, 84, 1962, p. 966.
([5]) M. Freund et K. Fleischer, *Chem. Zbl.*, 1, 1911, p. 893.
([6]) E. Hedaya, R. L. Hinman, S. Theodoropulos, *J. Amer. chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3052.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers,*
Laboratoire de Chimie industrielle, 292, *rue Saint-Martin, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques acénaphténo-*[1.2-*b*] *thiophènes*. Note (*) de MM. **Jean Morel** et **Yves Mollier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du soufre sur divers alcoyl-1 acénaphtylènes a permis d'obtenir quelques acénaphténo-[1.2-*b*] thiophènes. Les dérivés benzoylés correspondants ont été préparés. Les structures ont été établies par l'étude des propriétés chimiques ainsi que par R. M. N.

Les organomagnésiens aliphatiques réagissent sur l'acénaphténone en donnant des alcoyl-1 acénaphténols-1 [(1), (2)]. Par déshydratation acide de ces alcools tertiaires, il se forme des hydrocarbures qui ont été considérés comme des alcoyl-1 acénaphtylènes. Toutefois, la formation d'alcoylidène-1 acénaphtènes ne pouvait être éliminée *a priori*. C'est pourquoi nous avons étudié par R. M. N. le produit de déshydratation de l'éthyl-1 acénaphténol-1. Le spectre de ce produit a confirmé qu'on avait bien obtenu l'éthyl-1 acénaphtylène ($É_{0,5}$ 133°. Analyse : $C_{14}H_{12}$, calculé %, C 93,21; H 6,71; trouvé %, C 92,76; H 6,77). En effet, on note pour les protons aliphatiques les couplages entre radicaux méthyle et méthylène, on observe également les couplages plus faibles avec l'hydrogène en 2 du radical acénaphtylène; d'ailleurs ce dernier donne un triplet à $6,55.10^{-6}$ (référence interne tétraméthylsilane) dû au couplage avec le méthylène du groupement éthyle. Nous avons obtenu par la même méthode le propyl-1 et l'isopropyl-1 acénaphtylènes.

Lozac'h et l'un d'entre nous (3) ont signalé qu'on obtient avec un très faible rendement de l'acénaphténo-[1.2-*c*] dithiole-1.2 thione-3 par sulfuration du méthyl-1 acénaphtylène. Avec des chaînes latérales plus longues, la formation de dithiolethione n'est plus possible, mais on peut alors obtenir des acénaphténo-[1.2-*b*] thiophènes que nous désirions préparer en vue d'études structurales concernant les produits de sulfuration des cinnamylidène-2 acénaphténones-1. Ainsi l'action du soufre pendant 30 mn à 185° sur ces alcoyl-1 acénaphtylènes fournit les acénaphténo-[1.2-*b*] thiophènes correspondants avec un rendement de 15 %. Ces composés possèdent les propriétés caractéristiques des cycles thiophéniques, en particulier on obtient par action de l'acétate mercurique (4) les dérivés acétoxymercuriels suivants :

— Dérivé monoacétoxymercuriel de l'acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène. F 207°.

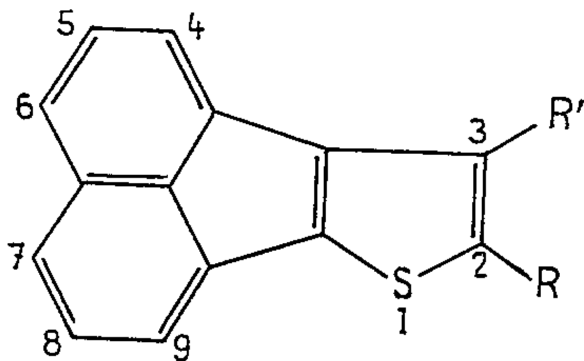
— Dérivé monoacétoxymercuriel du méthyl-2 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène. F 202°.

— Dérivé monoacétoxymercuriel du méthyl-3 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène. F 235°.

La condensation du chlorure de benzoyle, en présence de chlorure stannique, nous a fourni le benzoyl-2 méthyl-3 acénaphténo-[1.2-*b*] thio-

phène et le benzoyl-3 méthyl-2 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène; ce dernier composé a d'ailleurs été obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le dérivé monoacétoxymercuriel du méthyl-2 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène. Afin de s'assurer que la réaction de benzoylation a eu lieu sur le cycle thiophénique nous avons oxydé par l'acide chromique le composé obtenu dans l'action du chlorure de benzoyle sur le méthyl-2 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène et nous avons obtenu uniquement de l'anhydride naphtalique. Les spectres infrarouges (KBr) de ces cétones thiophéniques présentent une bande d'absorption à 1624 cm^{-1} dans le cas du benzoyl-2 méthyl-3 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène et à 1660 cm^{-1} dans le cas du benzoyl-3 méthyl-2 acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène; ces bandes peuvent être attribuées à la vibration de valence du groupement carbonyle. Le spectre de R. M. N. de l'acénaphténo-[1.2-*b*] thiophène présente un multiplet à $7,3\text{-}7,7.10^{-6}$ dû aux protons aromatiques et thiophéniques (5).

Les caractéristiques des acénaphténo-[1.2-*b*] thiophènes sont rassemblées dans le tableau suivant :



Nature de R.	Nature de R'.	Fusion (°C).	Formule.	Analyse. Calculé.	Analyse. Trouvé.
Hydrogène	Hydrogène	63	$C_{14}H_8S$	C 80,73 H 3,87 S 15,40	80,97 3,95 15,26
Méthyle	»	61,5	$C_{15}H_{10}S$	C 81,04 H 4,53	80,85 4,71
Hydrogène	Méthyle	127	$C_{15}H_{10}S$	C 81,04 H 4,53	80,83 4,70
Méthyle	Benzoyle	138	$C_{22}H_{14}OS$	C 80,95 H 4,32	80,78 4,50
Benzoyle	Méthyle	145	$C_{22}H_{14}OS$	C 80,95 H 4,32	80,70 4,50

M. Basselier a bien voulu déterminer les spectres de R. M. N.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) B. R. Brown et D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1397.
(2) S. O' Brien et D. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2905.
(3) N. Lozac'h et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 1243.
(4) F. Challenger et S. A. Miller, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1005.
(5) R. F. M. White, *Physical methods in heterocyclic chemistry*, Academic Press, 2, 1963, p. 114.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne. Sur la formation d'(hydroxy-2′ phényl)-5 pyrimidines à partir de benzofurannes substitués en position 3 par un groupe électro-attracteur* (1). Note (*) de MM. **Kaname Takagi**, **Michel Hubert-Habart** et **René Royer**, présentée par M. Henri Moureu.

On forme des (hydroxy-2′ phényl)-5 pyrimidines en faisant agir l'urée, la thiourée ou la guanidine, en présence d'éthylate de sodium, dans l'éthanol, sur des dérivés 3-carbonylés de l'éthyl-2 benzofuranne, sur l'éthyl-2 cyano-3 benzofuranne et sur l'éthyl-2 benzofuranne carboxylate d'éthyle-3.

L'un de nous a montré que la liaison en 1.2 des dérivés du benzofuranne acylés ou formylés en position 3 peut être rompue par les bases [(2), (3)] ou par les acides (4) comme celle des benzo-γ-pyrones. Le même type de dégradation de l'hétérocycle peut survenir lorsqu'on traite ces composés, dans certaines conditions, par les réactifs des fonctions carbonylées. C'est ainsi qu'ils sont transformés en (hydroxy-2′ phényl)-4 isoxazoles par l'hydroxylamine (5) et en pyrazoles correspondants par l'hydrazine (6). Il était logique de penser que d'autres agents d'attaque nucléophile comme la guanidine, l'urée et la thiourée, exerceraient un effet similaire sur de tels benzofurannes et qu'il serait ainsi possible d'ouvrir une nouvelle voie d'accès à la série des pyrimidines. Nous rapportons ici les premières observations qui nous ont permis de confirmer ces prévisions.

En traitant les éthyl-2 formyl-3 (I *a*), éthyl-2 acétyl-3 (I *b*), éthyl-2 propionyl-3 (I *c*) et éthyl-2 anisoyl-3 (I *d*) benzofurannes par un excès de chlorhydrate de guanidine, en présence d'éthylate de sodium, dans l'éthanol bouillant, pendant 24 h, nous avons obtenu respectivement l'amino-2 (hydroxy-2′ phényl)-5 éthyl-6 pyrimidine (II *a*) et ses dérivés alcoylés ou arylés en position 4 [(II *b*), (II *c*) et (II *d*)].

En opposant les mêmes dérivés carbonylés à la thiourée, dans des conditions similaires, nous avons formé la dihydro-1.2 thio-2 (hydroxy-2′ phényl)-5 éthyl-6 pyrimidine (III *a*) et les produits substitués correspondants [(III *b*), (III *c*) et (III *d*)].

L'urée ne peut être condensée en présence de soude ou d'éthylate de sodium, sur l'aldéhyde (I *a*) qui subit seulement une dégradation alcaline en (hydroxy-2 benzyl)-éthyl-cétone (IV; F 49-50°; semicarbazone : F 174°) dont nous avions déjà caractérisé l'éther méthylique (2). Cependant les transformations des dérivés acylés (I *b*), (I *c*) et (I *d*) en dihydro-1.2 oxo-2 (alcoyl ou aryl)-4 (hydroxy-2′ phényl)-5 éthyl-6 pyrimidines (V *a*), (V *b*) et (V *c*) ont pu être réalisées, quoique avec de piètres rendements.

Les résultats de ces diverses condensations sont rapportés dans le tableau ci-après.

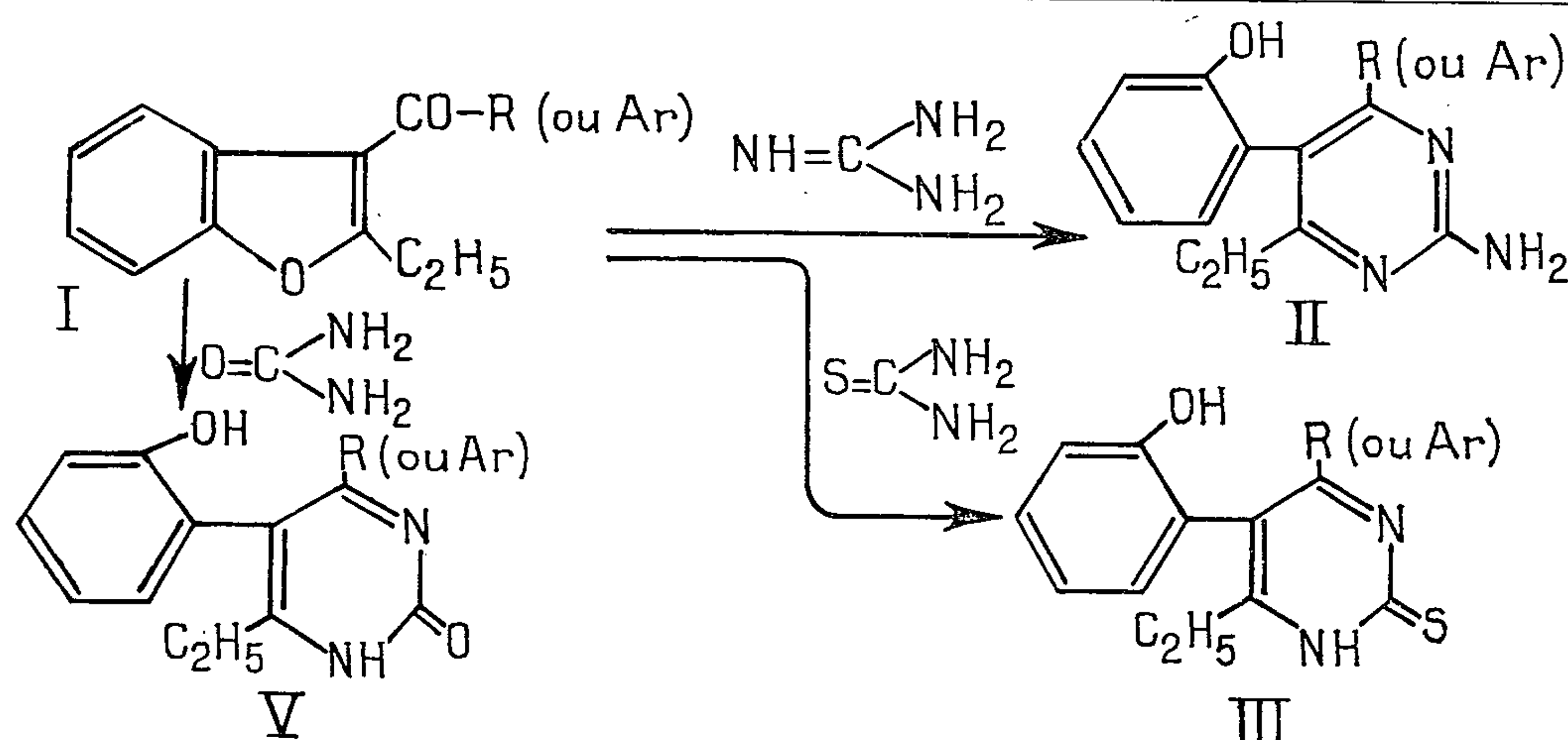


Fig. A.

Benzofurannes carbonylés.		Pyrimidines aminées.	Rdt (%).	F (°C).	Pyrimidines sulfurées.	Rdt (%).	F (°C).	Pyrimidines oxygénées.	Rdt (%).	F (°C).
R = H	(I*a*)	(II*a*)	60	178-180	(III*a*)	21	215-216	-	0	-
$R = CH_3$	(I*b*)	(II*b*)	52,5	251	(III*b*)	52,5	240	(V*a*)	2,5	269-271
$R = C_2H_5$	(I*c*)	(II*c*)	68	216	(III*c*)	43	231	(V*b*)	8,5	288
$Ar = C_6H_4—OCH_3$ [4]	(I*d*)	(II*d*)	55	205-206	(III*d*)	27	223-226	(V*c*)	5	287

Les structures et la filiation des pyrimidines précédentes ont été vérifiées de diverses manières. C'est ainsi que l'amine (II *a*) a été retrouvée avec un rendement de 50 % en faisant agir le chlorhydrate de guanidine, en présence d'éthylate de sodium, sur le propionyl-3 benzofuranne [5]. D'autre part, la thiopyrimidine (III *c*) a été condensée avec l'acide monochloracétique en un dérivé pyrimidyl thioacétique (VI) dont l'hydrolyse en milieu sulfurique redonne bien l'oxopyrimidine correspondante (V *b*).

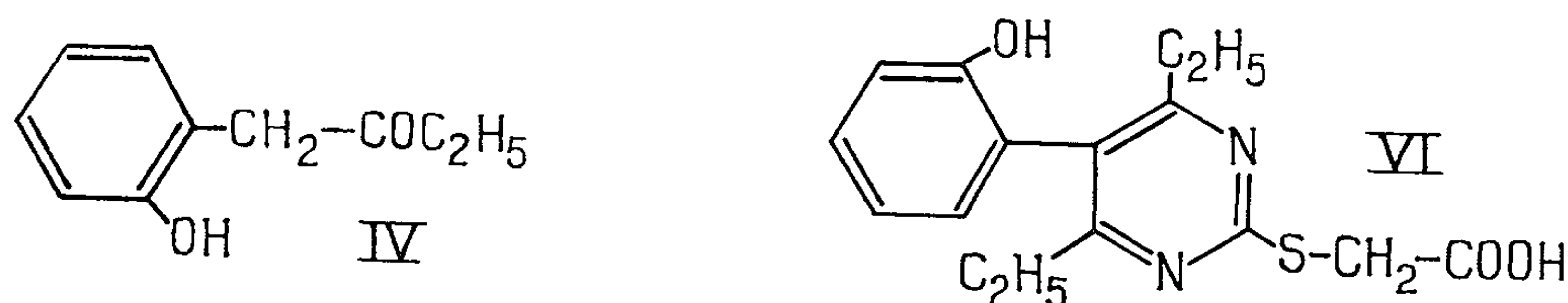


Fig. B.

Le mode de formation des pyrimidines que nous venons d'indiquer constitue un nouvel exemple des multiples applications auxquelles peut donner lieu la rupture de l'hétérocycle des dérivés 3-carbonylés du benzofuranne, par simple modification de la nature de l'agent de dégradation utilisé. Nous nous sommes demandé si des benzofurannes substitués en position 3 par d'autres groupements électro-attracteurs ne pourraient

pas subir des transformations comparables. Nous avons constaté qu'il en est bien ainsi dans les cas des éthyl-2 cyano-3 benzofuranne (VII) et éthyl-2 benzofuranne carboxylate d'éthyle-3 (VIII).

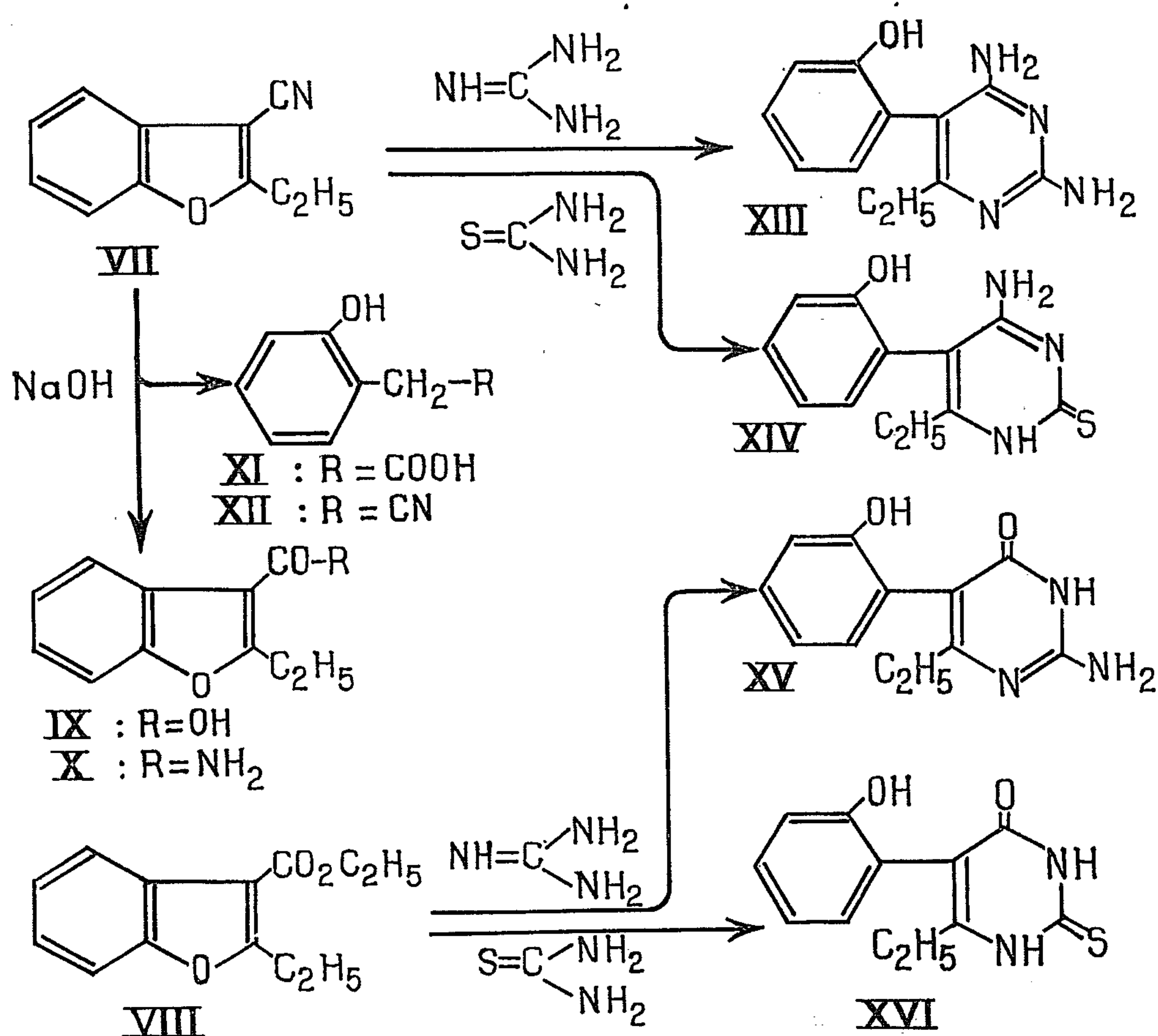


Fig. C.

L'hétérocycle du nitrile (VII) ([5]) est attaqué en milieu alcalin. En effet, si l'on chauffe ce nitrile pendant 5 h avec un excès de soude, en solution alcoolique, on obtient non seulement les produits d'hydrolyse attendus, c'est-à-dire l'acide éthyl-2 benzofuranne carboxylique-3 (IX) ([7]) et l'amide correspondante (X) ([5]) mais aussi l'acide hydroxy-2 phényl acétique (XI) ([8]) et l'hydroxy-2′ phényl acétonitrile (XII) ([9]). Cette sensibilité du nitrile (VII) aux réactifs basiques peut être utilisée pour la synthèse de pyrimidines. C'est ainsi qu'en le traitant par la guanidine et par la thiourée, en présence d'éthylate de sodium, nous avons élaboré la diamino pyrimidine (XIII) (F 238-239°) et l'amino thiopyrimidine (XIV) (déc. par chauffage progressif vers 285°; F, par projection, au-dessus de 320°) respectivement, avec des rendements de 58 et 35 %. Avec l'urée, dans les mêmes conditions, le nitrile (VII) ne donne pas de pyrimidine et subit seulement une hydrolyse en amide (X) et une dégradation en nitrile (XII).

L'ester VIII ([10]) est saponifié par la soude en acide (IX) avec un excellent rendement, sans rupture de son hétérocycle. Cependant, cet ester donne aussi des pyrimidines avec la guanidine et la thiourée. Avec le premier réactif, on obtient 52 % d'amino-2 dihydro-3.4 oxo-4 (hydroxy-2′ phényl)-5 éthyl-6 pyrimidine (XV; F 282-283°); avec le second, on forme 8 % de tétrahydro-1.2.3.4 thio-2 oxo-4 (hydroxy-2′ phényl)-5 éthyl-6 pyrimidine (XVI; F 269-270°).

Nous avions déjà admis (5) que l'hydroxylamine ne transforme pas les acyl-3 benzofurannes en isoxazoles par condensation sur le composé β-dicarbonylé qui pourrait se former, de façon transitoire, par ouverture hydrolytique de leur liaison en 1.2 mais plutôt par attaque directe de leur hétérocycle. Nous indiquerons dans un autre recueil dans quelle mesure il peut en être de même pour toutes les réactions rapportées ici.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) Article XXIV de la série de nos *Recherches sur le benzofuranne*. Pour XXIII, *cf.* R. Royer, E. Bisagni, M. Hubert-Habart, L. René et J.-P. Marquet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([2]) R. Royer et E. Bisagni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 395.
([3]) E. Bisagni et R. Royer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3339.
([4]) R. Royer, P. Demerseman et E. Bisagni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 685.
([5]) R. Royer et E. Bisagni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1746.
([6]) M. Descamps, F. Binon et J. Van der Elst, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 73, 1964, p. 459.
([7]) R. Royer, E. Bisagni et C. Hudry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 933.
([8]) K. W. Rosenmund et M. Schindler, *Ar. Phar.*, 61, 1928, p. 282.
([9]) K. V. Auwers, *Ber.*, 40, 1907, p. 3513.
([10]) E. Bisagni et R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 86.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *L'influence de la silice dissoute sur les conditions de formation de la dolomite.* Note (*) de M. **Paul Bartholomé**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Le magnésium que les rivières apportent en solution à l'océan, se répartit entre les fractions carbonatée et argileuse des sédiments selon un rapport qui paraît avoir varié au cours des temps géologiques [1]. Une des causes possibles de cette variation est liée à la composition de l'atmosphère; aussi plusieurs chercheurs ont étudié l'influence de la pression partielle du CO_2 sur la formation de la dolomite [2]. Je me propose de montrer ici que l'activité de la silice dans les eaux marines et lacustres est un autre facteur dont il faut tenir compte pour déterminer les conditions favorables à la formation de ce minéral.

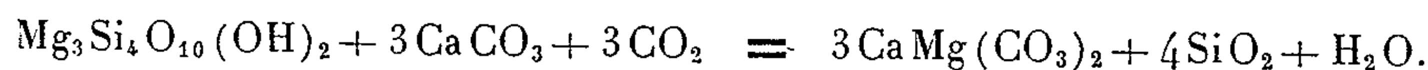
J'utiliserai le talc pour représenter les minéraux des argiles, dont l'énergie libre de formation n'est pas connue. Cette approximation introduit sans nul doute dans les calculs une erreur; le raisonnement subirait toutefois peu de changement si on l'appliquait à la sépiolite ou à la stévensite. Pour le talc formé à partir des oxydes dans leurs états de référence habituels et à 25°C [3],

$$\Delta G^\circ = -40\,950 \pm 500 \text{ cal par mole de } 379{,}336 \text{ g.}$$

D'autre part le produit de solubilité de la dolomite [4] s'élève à 10^{-17}; ce qui correspond à une énergie libre de formation à partir des éléments égale à 25°C à

$$\Delta G^\circ = -516\,600 \pm 500 \text{ cal par mole de } 184{,}4 \text{ g.}$$

L'équilibre entre la dolomite et le talc peut s'écrire :



$$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3\,CaCO_3 + 3\,CO_2 \rightleftharpoons 3\,CaMg(CO_3)_2 + 4\,SiO_2 + H_2O.$$

A 25°C et une atmosphère de pression totale, en présence de calcite, de quartz et d'eau, il a lieu pour une pression partielle de l'anhydride carbonique égale à 10^{-2} atm environ; on trouve en effet à l'aide des données ci-dessus que

$$\log p(CO_2) = -2 \pm 1.$$

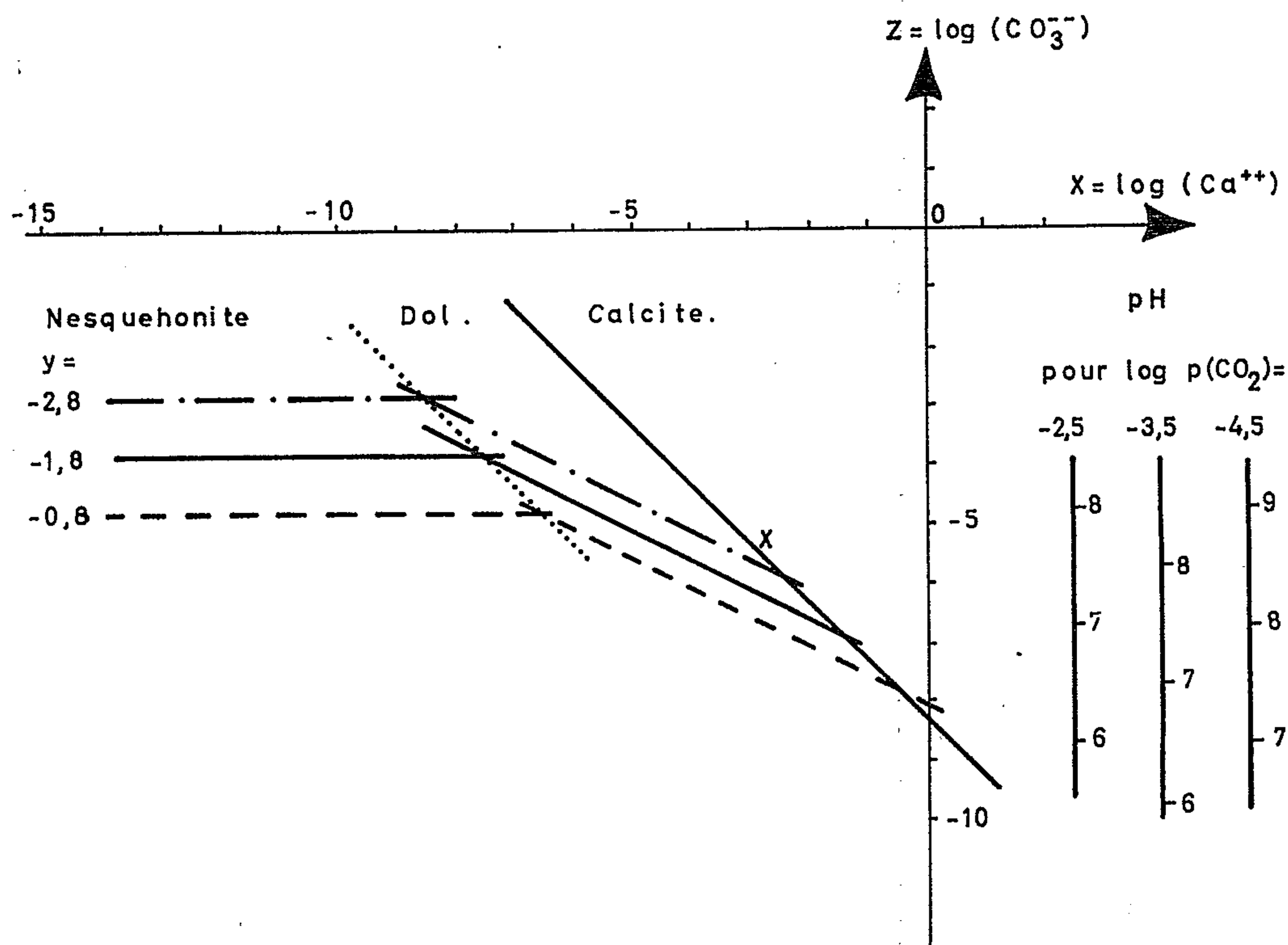
Or dans l'atmosphère actuelle, $p(CO_2)$ est en moyenne de $10^{-3,5}$ atm. Dans les eaux profondes de l'océan et dans les eaux interstitielles des sédiments marins, $p(CO_2)$ est plus élevé et doit atteindre localement la valeur de $10^{-2,5}$ atm [5].

L'importance de l'activité de la silice en solution dans les eaux où se forme la dolomite peut être exprimée à l'aide de la figure ci-jointe.

Cette figure est la projection sur le plan xz d'un diagramme dont les trois coordonnées mesurent les logarithmes décimaux des activités des différents ions :

$$x = \log(Ca^{++}), \quad y = \log(Mg^{++}), \quad z = \log(CO_3^{--}).$$

On y voit la limite de saturation de la calcite dont le produit de solubilité est de $10^{-8,3}$; la limite de saturation de la dolomite pour différentes valeurs de y; et la limite de saturation de la nesquéhonite ($MgCO_3.3H_2O$) pour ces trois mêmes valeurs de y. Le diagramme porte en outre parallè-

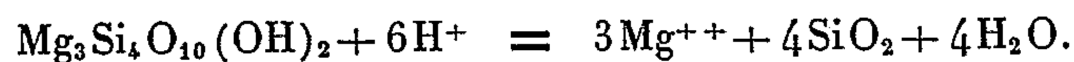


lement à l'axe des z, trois échelles de pH correspondant à trois valeurs différentes de la pression partielle de CO_2 régnant dans le milieu. Selon le modèle de Garrels et Thompson, vérifié en ce qui concerne le calcium et les ions carbonate et bicarbonate par Berner [6], les caractéristiques moyennes de l'eau océanique actuelle sont les suivantes :

$$x = -2,8, \quad y = -1,8, \quad z = -5,3.$$

Cette eau de mer, représentée sur la figure par une croix, est fortement sursaturée vis-à-vis de la dolomite.

La mise en solution du talc peut s'écrire :



$$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ = 3Mg^{++} + 4SiO_2 + 4H_2O.$$

La constante correspondant à cet équilibre vaut à 25°C :

$$\log \frac{(Mg^{++})^3 (SiO_2)^4}{(H^+)^6} = +34,5 \pm 1,5$$

si l'on néglige les variations de l'activité de l'eau, et si l'on prend comme unité l'activité de la silice dans une solution saturée vis-à-vis du quartz. Je me bornerai à considérer ici une solution où l'activité de l'ion Mg^{++} est identique à celle qui règne dans l'eau de mer actuelle ($y = -1,8$), le raisonnement pouvant facilement être étendu à d'autres compositions. Dans cette solution :

1° si l'activité de la silice vaut l'unité, la limite de saturation du talc est située à un pH de $6,7 \pm 0,3$; et la dolomite n'a aucun domaine de stabilité sauf à des pressions partielles de CO_2 supérieures à 10^{-2} atm;

2° si l'équilibre avec le talc est réalisé au pH de l'eau océanique moyenne, soit 8,2, l'activité de la silice doit être de 0,006, ce qui correspond à une concentration de $0,05 . 10^{-6}$ environ.

En fait la teneur en silice des eaux marines descend jusqu'à $0,01 . 10^{-6}$; celle des eaux interstitielles atteint par contre plusieurs dizaines de parties par million, dépassant largement la limite de saturation du quartz ([5]). Ces variations suffisent à faire apparaître ou disparaître le domaine de stabilité de la dolomite, même lorsque la pression partielle du CO_2 dans le milieu s'écarte d'un ordre de grandeur de sa valeur actuelle.

Il est peut-être important de remarquer aussi que la distribution de la silice dissoute dans l'hydrosphère est dans une mesure importante fonction de l'activité biologique et que par conséquent elle a pu être, dans le passé, différente de ce qu'elle est aujourd'hui.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) G. V. Chilingar, *Bull. Amer. Ass. Petr. Geol.*, 40, 1956, p. 2256-2266; A. P. Vinogradov, A. B. Ronov et V. M. Ratynskii, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 12, 1957, p. 273-276.

(2) *Voir*, par exemple : G. Baron, *Rev. Inst. franç. du Pétrole*, 15, 1960, p. 3-68.

(3) Barany, U. S. Bureau of Mines, Rept. Invest. 6251, 1963.

(4) J. R. Kramer, *J. Sed. Petrology*, 28, 1959, p. 465-467; F. Halla, *Sedimentology*, 1, 1962, p. 191-199; D. Langmuir, *Geol. Soc. America*, Program of the 1964 annual meetings, p. 120.

(5) H. W. Harvey, *The chemistry and fertility of sea waters*, Cambridge, 1963; R. Siever, K. C. Beck et R. A. Berner, *J. Geol.*, 73, 1965, p. 39-73.

(6) R. M. Garrels et M. E. Thompson, *Amer. J. Sc.*, 260, 1962, p. 57-66; R. A. Berner, *Geol. Soc. America*, Program of the 1964 annual meetings, p. 10-11.

(Laboratoires de Géologie,
Faculté des Sciences appliquées,
45, avenue des Tilleuls, Liège, Belgique.)

GÉOLOGIE. — *Un Tonstein d'âge tertiaire dans le bassin charbonnier de Cali, (Colombie, Amérique du Sud).* Note (*) de MM. **Léon Lambrecht** et **Jan Scheere**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Des échantillons prélevés à Cali, Colombie, au toit d'une veinette de charbon d'âge éocène supérieur, démontrent l'existence de Tonstein dans le Tertiaire de la Cordillère des Andes. Les auteurs localisent et décrivent brièvement la première recoupe de ce Tonstein.

Le bassin charbonnier de Cali s'étend le long de la rive gauche du fleuve Cauca, dans la partie sud-ouest de la Colombie. De richesse inégale suivant le secteur considéré, il est surtout exploité aux abords de l'importante ville de Cali, construite au pied des premiers contreforts de la Cordillère occidentale, à 80 km à vol d'oiseau de la côte de l'océan Pacifique, et à 330 km de la frontière de l'Équateur.

Les formations productives, d'âge éocène/oligocène ([4]), affleurent sur une centaine de kilomètres dans le sens Nord-Sud et sur plusieurs kilomètres dans le sens Est-Ouest [([1]), ([2]), ([7])]. Elles appartiennent au flanc occidental du synclinorium du Cauca, qui repose sur une importante succession de coulées de diabase, avec intercalations de roches sédimentaires. Plissé et faillé, le Tertiaire productif présente une accumulation de schistes et de grès fort semblable à celle du Namurien et du Westphalien d'Europe occidentale. Quelques niveaux de conglomérats, dont l'épaisseur s'accroît vers le Sud, servent actuellement de repères lithologiques. Le combustible exploité est un charbon évolué qui, lorsqu'il n'est pas influencé par la proximité de massifs intrusifs, contient 35 à 44 % de matières volatiles ([2]).

Le niveau de Tonstein qui fait l'objet de la présente Note a été repéré en affleurement à peu de distance au Sud de la ville de Cali. Le seul point de recoupe découvert à ce jour se situe dans une petite excavation creusée à quelques dizaines de mètres au-dessus du niveau de la plaine alluviale, soit environ à 1050 m d'altitude; l'excavation se trouve au Sud de la mine de « La Cascada » (Central de Anchicaya Ltda), entre les ravins de « La Cascada » et « del Ocho » (coordonnées approximatives : 867 600 m Nord/1057 600 m Est, carte au 10 000e de l'Instituto Geografico Agustin Codazzi, Bogota).

En ce point, les strates appartiennent au flanc occidental, déversé vers l'Est, d'un synclinal dont le flanc oriental est caché sous la plaine alluviale. Ce flanc occidental est exploité activement par la mine de « La Cascada ».

Le Tonstein se trouve à la base du toit d'une mince veinette de charbon schisteux. L'ensemble appartient à une série de plusieurs mètres d'épaisseur, composée de schiste argileux ou sableux à fréquentes radicelles implantées, alternant avec des passes charbonneuses épaisses de 0,04 à 0,50 m. Cette série se situe stratigraphiquement à 235 m sous l'horizon à faune marine

de « La Leona » que l'un de nous (L. L.) a pu suivre sur une trentaine de kilomètres. Si l'on tient compte des recherches palynologiques de Van der Hammen ([4]), l'horizon de « La Leona » correspond au début de la transgression oligocène sur les sédiments continentaux d'âge éocène supérieur ([2]).

L'épaisseur du Tonstein varie de 1 à 6 cm. Il a été observé latéralement sur une dizaine de mètres. C'est une roche compacte, de couleur gris jaunâtre (5 Y 8/1; Rock Color Chart, 1948) en affleurement, gris brun clair (5 Y-R 6/1) en cassure fraîche. Celle-ci est lisse. Des débris de tiges disposés parallèlement à la stratification rendent le Tonstein fissile par endroits.

L'étude au microscope montre qu'il s'agit d'un « Graupen-Tonstein » ([9]). En effet, la roche est composée de sphérules ou « Graupen » de kaolinite cryptocristalline à cristalline, de quelques rares grains de quartz et d'une masse de fond brunâtre de kaolinite cryptocristalline (1 μ). Cette couleur brunâtre résulte probablement d'une imprégnation par des matières humiques et peut masquer par endroits le caractère cryptocristallin de la kaolinite, la faisant apparaître amorphe.

Les « Graupen » sont de forme ellipsoïdale, le grand axe étant parallèle à la stratification. Les dimensions de ces axes varient entre 0,05 et 1,02 mm, la moyenne se situant vers 0,25 mm. La couleur en lumière parallèle est jaunâtre lorsqu'il s'agit de « Graupen » de kaolinite cryptocristalline. Mais les « Graupen » sont limpides là où la kaolinite a cristallisé en vermicules ou bâtonnets.

Il apparaît donc que les Tonstein (qu'ils soient « Kristall »- ou « Graupen »-Tonstein) ne sont pas limités uniquement au Carbonifère. On en trouve dans des terrains d'âges différents renfermant des couches de houille ou de lignite. Hoehne ([6]) et Taylor et Warne ([10]) en signalent dans les *Upper Newcastle Coal Measures* du Permien supérieur d'Australie orientale; Hoehne ([5]) en a trouvé dans des couches de houille d'âge tertiaire de l'Oaxaca au Mexique; Bouroz ([3]) décrit un Tonstein d'âge oligocène au Japon, et Pietzner et M. et R. Teichmuller ([8]) décrivent un Tonstein du Tertiaire inférieur du bassin rhénan à lignites. C'est un fait dont il importe de tenir compte pour préciser l'origine de ces dépôts si particuliers.

L'Instituto de Fomento Industrial de Bogota, et le Groupement des Charbonnages patronnés par la Société Générale de Belgique (A.U.T.E.C.O.), ont autorisé la publication de cette Note.

Les échantillons ont été prélevés au cours de la Mission d'étude du bassin charbonnier de Cali, effectuée en 1963 par A.U.T.E.C.O. pour le compte de l'Instituto de Fomento Industrial de Bogota, avec l'aide du Fonds spécial des Nations Unies. L'un de nous (L. L.) a eu le privilège de participer comme géologue à cette mission. Les échantillons ont été étudiés dans les laboratoires du Centre national de Géologie houillère, à Bruxelles (J. S.).

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) B. ALVARADO, V. MUTIS, L. MATEUS, *La Cuenca Carbonifera del Valle del Cauca*, Minist. Minas y Petroleos, I. F. I., Bogota, 1963.

(2) A.U.T.E.C.O. (Groupement des Charbonnages patronnés par la Société Générale de Belgique), 1964; *Cauca Valley Coal Survey*, 693 pages, Bruxelles.

(3) A. BOUROZ, *Ann. Soc. géol. Nord*, Lille, 82, 1962, p. 77-90.

(4) T. VAN DER HAMMEN, *Serv. geol. nac. Bol.*, Bogota, 6, 1960, p. 67-128.

(5) K. HOEHNE, *Chemie der Erde*, 16, 1953, p. 202-210.

(6) K. HOEHNE, *Ibid.*, 19, 1957, Heft 2, p. 111-129.

(7) E. HUBACH et B. ALVARADO, *Serv. geol. nac.*, Bogota, Informe 224, 1934.

(8) H. PIETZNER et M. *u.* R. TEICHMULLER, *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, Krefeld, 6, 1962, p. 97-104.

(9) J. SCHEERE, *Bull. Soc. belge Géol. Pal. Hydr.*, Bruxelles, 66, 1958, p. 300-316.

(10) G. H. TAYLOR et S. ST. J. WARNE, *Proc. Intern. Commit. Coal Petrology*, Heerlen, n° 3, 1960, p. 75-83.

(*Société Générale de Belgique*
et *Centre National de Géologie houillère, Bruxelles.*)

STRATIGRAPHIE. — *Le Permien à Fusulines en Afghanistan.* Note (*) de MM. **Albert F. de Lapparent** et **Maurice Lys**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nous avons étudié précédemment huit gisements riches en Fusulines, situés en Afghanistan. Les conclusions résultant des observations stratigraphiques sur le terrain (A. L.) et des déterminations paléontologiques (M. L.) sont importantes et permettent pour la première fois un essai de synthèse du Permien en Afghanistan.

1. On notera d'abord que toutes les Fusulines d'Afghanistan sont d'âge permien. Nulle part jusqu'ici on n'en a trouvé dans le Carbonifère, bien que ce terrain, avec ses trois termes, y soit connu sous des faciès marins.

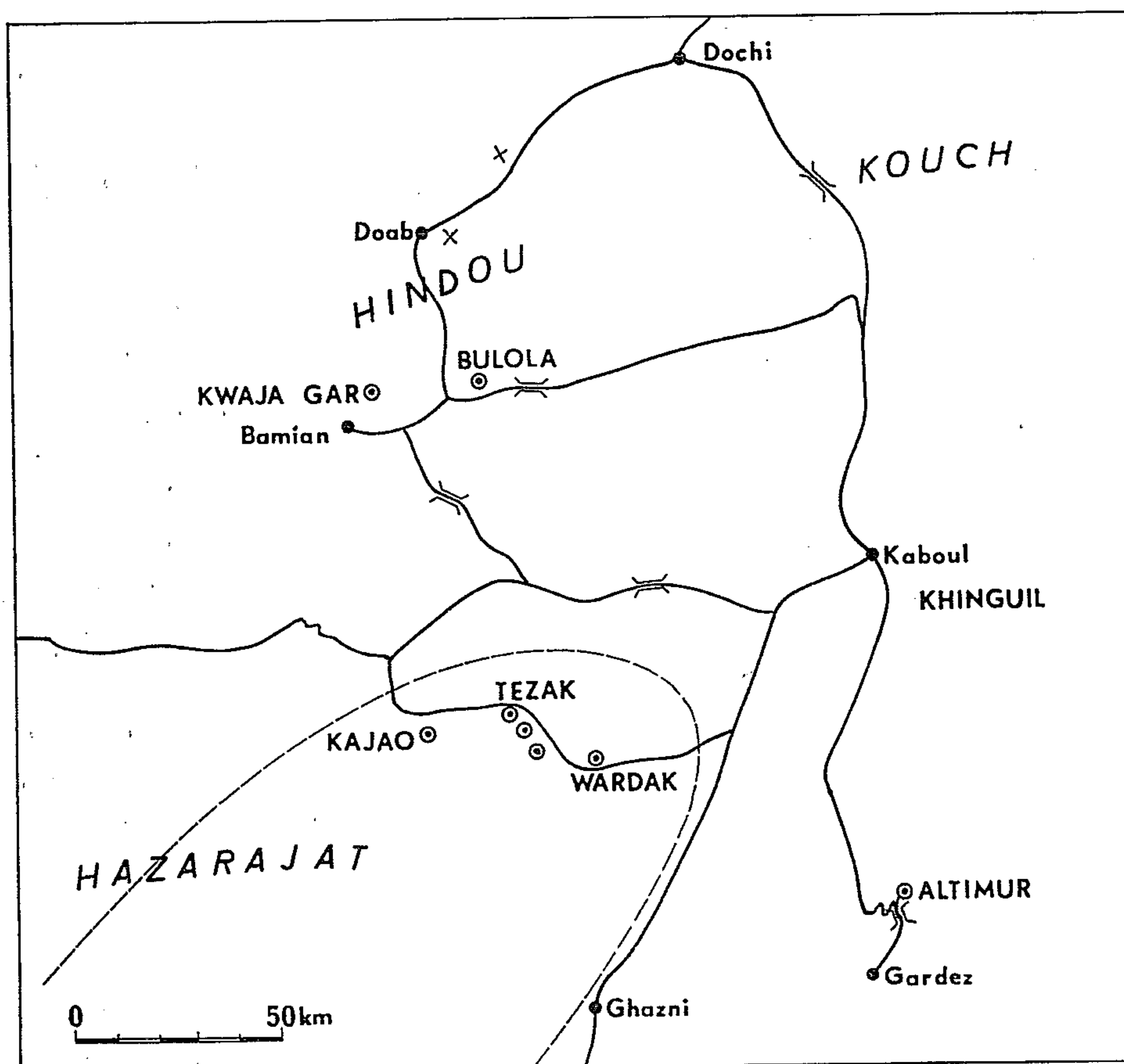
2. Les calcaires à Fusulines de l'Hindou Kouch, avec les riches gisements de Bulola et plus encore de Kwaja Gar, appartiennent au Permien supérieur, comme l'avait indiqué Thompson [1]. Selon les classifications modernes [2], il s'agit de la sous-zone à *Neoschwagerina craticulifera*, partie inférieure du Permien supérieur.

3. Les calcaires à Fusulines de l'Hindou Kouch reposent en discordance sur le socle. Le terme d'Ouralo-Permien, par lequel on les a d'abord désignés, ne peut être maintenu. Mais la stratigraphie de l'Hindou Kouch n'est pas encore tirée au clair, car des calcaires de même aspect peuvent être d'un autre âge. C'est ainsi qu'à l'Est de Doab nous avons récolté de gros Polypiers déterminés par M. P. Sémenoff : *Palæosmilia murchisoni* Milne-Edw. et Haime, forme classique dans le Viséen; puis, entre Doab et Dochi, un autre Polypier *Arachnolasma* sp., genre également connu du Viséen d'après P. Sémenoff. Presque toujours encadrées par des failles, ces diverses masses calcaires, tantôt du Permien supérieur, tantôt du Carbonifère inférieur, ne sont pas faciles à distinguer.

4. Au col d'Altimur, sur la route de Gardez, on trouve la même association de Fusulines qu'à Bulola. Or il s'agit là de calcaires qui prolongent la base de la « série de Khinguil » de la région de Kaboul. Ce niveau était jusqu'ici mal daté, car il n'avait livré que des sections de Fusulines indéterminables et des Brachiopodes en mauvais état [3]. Nous pouvons préciser maintenant que les calcaires de base de la « série de Khinguil » doivent représenter le Permien supérieur. Celui-ci est donc transgressif sur le socle métamorphique, depuis l'Ouest de l'Hindou Kouch jusqu'à l'Est et au Sud de Kaboul (*voir* la carte).

5. Dans l'Hazarajat oriental, nous avons découvert le Permien inférieur, avec la sous-zone à *Pseudofusulina ambigua*, surmontée d'une autre sous-zone distincte (sous-zone à *Pseudofusulina sapperi* ?). Dans cette région,

où la série paléozoïque est continue depuis l'Ordovicien ([4]), on passe progressivement du Carbonifère supérieur schisteux, à Brachiopodes, au Permien inférieur calcaire, à Fusulines subitement très abondantes, puis au Permien supérieur caractérisé par la même faune qu'à Bulola.



6. Nous n'avons pas constaté en Afghanistan la présence de la partie la plus élevée du Permien supérieur, sous-zone à *Neoschwagerina margaritæ* et zone à *Habeina*. Nous ne savons pas encore comment se fait le passage au Trias marin à Céphalopodes, qui semble avoir une répartition différente.

7. On peut penser que la transgression du Permien supérieur est partie du bassin de l'Hazarajat oriental. La mer aurait, à cette époque, débordé vers le Nord sur l'Hindou Kouch et vers l'Est sur la région de Kaboul (*voir* la carte).

8. Remarquons enfin la position intéressante de l'Afghanistan par rapport à la paléogéographie du Permien. Les affinités et la parallélisation des zones, déjà indiquées par Thompson ([2]), entre l'hémisphère oriental et l'hémisphère occidental, se trouvent ici confirmées. On doit noter, en plus du cas des Fusulines, les relations faunistiques décelées par les

microfaunes, entre l'Afghanistan, la Tunisie, la Sicile, la Grèce, la Turquie, l'U. R. S. S. (Donbass, Bachkirie), le Viet-Nam et Timor : on retrouve un grand nombre de formes communes à toutes ces régions mésogéennes.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) M. L. THOMPSON, *J. Paleont.*, 20, n° 2, 1946.

(2) A. D. MIKLUKHO-MAKLAJ, D. M. RAUZER-TCHERNOUSOVA et S. E. ROZOVSKAJA, *Ordre des Fusulinida* in *Traité de Paléontologie*, Moscou, 1959.

(3) G. MENNESSIER, *Lexique stratig. internat.*, III, 9 *a*, 1961.

(4) K. FESEFELDT, *Bull. Afghan geol. min. Survey*, n° 1, 1964.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique,*
21, *rue d'Assas, Paris,* 6e
et *Laboratoire de Micropaléontologie*
de l'Institut français du Pétrole,
Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

STRATIGRAPHIE. — *La découverte d'associations de Foraminifères dans le Carbonifère du bassin de Laval permet l'établissement d'une échelle chronostratigraphique.* Note (*) de Mme **Annik Pelhate**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le calcaire de Sablé, un échantillonnage serré montre que la succession des associations de Foraminifères, du Tournaisien supérieur au Viséen moyen est comparable à celle qui a été établie en Belgique.

Il est classique de distinguer (6) dans le bassin de Laval deux faciès calcaires du Carbonifère inférieur : le calcaire dit de Laval comprenant des formations waulsortiennes et des faciès d'accompagnement, et le calcaire de Sablé riche en Polypiers et Brachiopodes. S'opposant aux idées d'Oehlert (7) qui considérait le calcaire de Sablé comme étant d'âge viséen supérieur G. Delépine,, dès 1913 (4), en s'appuyant sur un ensemble de fossiles récoltés dans plusieurs carrières [carrière du Rocher, près d'Argentré (Mayenne), carrière Saint-Roch à Changé, carrières de Port-Étroit (Solesmes)] a montré que le calcaire de Sablé devait être attribué au Viséen inférieur. En fait, les fossiles examinés se trouvent, depuis le Tournaisien (*Productus semi-reticulatus* Mart., *Syringothyris cuspidata* Mart., *Syringothyris laminosa* Mac Coy, *Athyris glabristria* Phill) jusqu'au Viséen moyen V 2 (*Daviesiella llangollensis* Dav.) qui n'est peut-être que la partie supérieure de ce que G. Delépine appelait Viséen inférieur. En 1930, G. Delépine (5) reprenant l'étude des Polypiers prélevés dans les carrières déjà citées et dans celles de Louverné et de Juigné (ferme de Vrigné) constate que la faune présente « un nombre relativement grand d'espèces qui, dans le Sud-Ouest de l'Angleterre et en Belgique appartiennent aux niveaux élevés du Viséen : *Lithostrotion martini* M. E. et H., *Lithostrotion irregulare* Phill., *Diphyphyllum concinnum* Lonsd., *Carcinophyllum vaughani* Sal., *Cyathophyllum murchisoni* M. E. et H. ». Cet auteur rapproche cette association de faune de celle connue dans le Nord-Ouest de l'Angleterre où, selon lui, « *Lith. martini* M. E. et H., *Lithost. irragulare* Phill sont connus dès le Viséen inférieur (C 2-S 1) et associées avec les espèces de *zaphrentis et Caninia* propres à ce niveau et au Tournaisien » [(5), p. 39].

Y. Milon (6) signalait la présence des *Endothyridæ* dans ces calcaires, sans en tirer de conclusions stratigraphiques.

L'analyse séquentielle des calcaires de Sablé, dans la zone nord-ouest du bassin (9) a révélé l'existence de niveaux à *Koninckopora inflata* (de Kon) (8) et une richesse en Foraminifères insoupçonnée jusqu'à présent.

Un échantillonnage serré montre que les associations de Foraminifères se succèdent dans le temps de façon analogue à ce qui a été constaté en Belgique et en Avesnois par MM. Conil et Lys [(1), (2)].

Les zones distinguées dans le calcaire de Sablé, sont les suivantes, de bas en haut :

Z 1 (carrière du Rocher, à Argentré) : Calcisphères et *Earlandiidæ*, *Plectogyra*, rares *Tetrataxis*, quelques *Spiroplectammina brevicula* Conil et Lys.

Le milieu paraît favorable au développement des Foraminifères et la pauvreté de l'assemblage, ainsi que sa constitution, sont identiques à ceux du T*n* 3 *bc* (Tournaisien supérieur) des régions waulsortiennes de Belgique.

Z 2 [carrière de Port-Étroit, actuellement exploitée, carrière de Bouessay (2 km Sud-Ouest de Bouessay sur route nationale 159), base de la carrière des Fourneaux à Saint-Pierre-sur-Erve; carrière de la Péchardière à Auvers-le-Hamon] : Cette zone est caractérisée par l'apparition soudaine des *Ozawainellidæ*, *Ammodiscidæ* et de *Pachysphæra dervillei* C. et L. En Belgique, les *Ammodiscidæ* et les Pachysphères apparaissent à la base du marbre noir de Dinant (V 1 *a*), en plus de *Girvanella densa* C. et L. Toujours dans le V 1 *a*, mais pas dès la base, les *Ozawainellidæ* sont présents, mais peu communs avant l'apparition des *Archædiscidæ* (R. Conil). Les *Ozawainellidæ* étant indiscutablement caractéristiques du Viséen, leur abondance précoce dans le bassin de Laval marque nettement la présence de Viséen inférieur (V 1).

Z 3 (strates médianes de la carrière des Fourneaux, carrière de Cossé en Champagne, base de la carrière Saint-Roch, Changé) : Cette zone correspond à l'apparition des *Archædiscidæ*, d'abord *Permodiscus* et *Propermodiscus*, ensuite *Archædiscus krestovnikovi* Raus. et Cern. Cette étape est très importante. Il est curieux de constater que, comme en Belgique, la famille des *Archædiscidæ* débute par une abondance de *Permodiscus* et *Propermodiscus* [(1), (3)]. Cette première abondance des *Archædiscidæ* est caractéristique du V 1 *b* de Belgique. Vers le sommet de cette zone, je signalerai un exemplaire typique d'*Archædiscus convexus* Grazd. et Lebed. var. *declinata* Conil et Lys. Contrairement à ce qui a été observé dans les bassins de Dinant et de Namur (1), il est important de noter que les *Permodiscus* persistent dans le bassin de Laval jusqu'à l'apparition d'*Archædiscus convexus* Grozd. et Lebed.

Z 4 [sommet de la carrière Saint-Roch, sommet de la carrière des Fourneaux, Chéméré-le-Roi (la Fourcaudière en majeure partie), Vaiges (base de la carrière de la Massuredière), Louverné (base de la carrière des Aumeunes)] : Cette zone est marquée par l'apparition de *Koninckopora inflata* (de Kon.) et la présence de *Archædiscus convexus* var. *convexa* Grozd. et Lebed. Les *Archædiscus convexus* sont assez disséminés. En Belgique, ils apparaissent à partir du V 2 *b* et sont communs principalement dans le V 3. Bien que le développement de *Koninckopora inflata* (de Kon.) soit lié aux conditions écologiques, cette algue paraît localisée dans le Viséen. En Belgique, elle sert de guide pour repérer la base du V 2 *a*. De toute façon, elle n'est pas connue à la base du Viséen.

La partie supérieure de cette zone est caractérisée par la présence d'*Archædiscus* à nodosités (cette zone est visible dans la carrière de Bonne Fontaine) (Vaiges) et dans la partie supérieure de la carrière des Aumeunes).

Les *Archædiscus* à nodosités ne sont connus en Belgique que dès le V 2 *b* et où ils sont très rares. Il ne deviennent communs que dès le V 3 *b*. Cette étape représente donc bien un stade d'évolution des *Archædiscidæ* particulièrement intéressant à noter. Les espèces du bassin de Laval sont en mauvais état et plusieurs semblent appartenir à de nouvelles espèces. Ce stade d'évolution des *Archædiscidæ* permet un rapprochement certain avec le V 2 *b* de la Belgique. Aucun élément décisif de la faune V 3 *a* n'a été découvert. Il faut noter cependant qu'au sommet de cette zone Z 4, j'ai trouvé à Vaiges *Plectogyra spira* Conil et Lys, *Archædiscus* type *globosus* C. et L. à nodosités. Il n'est donc pas impossible que le V 3 *a* soit atteint dans certaines carrières, bien que *Plectogyra omphalota* (Raus., Cern. et Reitl.) si caractéristique de tout le V 3 n'ait pas été observée.

Les analogies entre les zones qui peuvent être ainsi définies dans le bassin de Laval et celles qui ont été établies en Belgique permettent, en s'ajoutant au faisceau des faits déjà connus, de paralléliser les formations de façon beaucoup plus satisfaisante et sans aucun doute plus proche de la réalité.

Bassin de Laval.	Belgique.	Angleterre.
Z 4	V 2 (plutôt V 2 *b*) et base V 3 *a* ?	S
Z 3	V 1 *a* (plutôt V 1 *b*)	C 2
Z 2	V 1 *a*	C 2
Z 1	T *n* 3 *bc*	C 1?

Il existe peut-être une zone intermédiaire entre Z 3 et Z 4, correspondant à la zone belge à *Koninckopora inflata* (de Kon.) *Archædiscus krestovnikovi* Raus. et Cern., sans *Archædiscus convexus* Grozd. et Lebed. et correspondant au V 2 *a*. La discontinuité des affleurements n'a pas permis de l'identifier de façon certaine, mais l'extrême base de la carrière de la Foucaudière à Chéméré renferme des indices faisant supposer son existence.

Par suite de l'épaisseur relativement faible du calcaire carbonifère dans le bassin de Laval (qui ne paraît pas dépasser 300 m), par rapport aux 800 m atteints dans les régions waulsortiennes du bassin de Dinant en Belgique, les carrières pouvant entamer des zones superposées (trois à Saint-Pierre-sur-Erve), l'examen d'échantillons de collections ou prélevés sans indication de niveaux a pu faire croire à un mélange de macrofaune tournaisienne et viséenne [(4), (5)] alors que l'analyse séquentielle met en évidence une zonation précise de la microfaune et permet d'envisager des corrélations avec d'autres régions (10).

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) R. Conil et M. Lys, *Mém. Inst. Géol. Louvain*, 23, décembre 1964.

(2) R. Conil et M. Lys, *Ann. Soc. Géol. belg.*, 88, 1965, p. B 23.

([3]) R. Conil et H. Dupont, *Ann. Soc. Géol. belg.*, 88, 1965, p. B 45.
([4]) G. Delépine, *Ann. Soc. géol. Nord*, 42, séance du 19 février 1913, p. 26.
([5]) G. Delépine, *Mém. Soc. Linnéenne Normandie*, nouv. série, 1, fasc. 1, Mém. n° 2, p. 27639.
([6]) Y. Milon, *Thèse*, 1928.
([7]) D. Oehlert, *C. R. Réunion Extraord. Soc. géol. France*, 1911.
([8]) A. Pelhate, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 7, séance du 15 juin 1964, p. 263-264.
([9]) A. Pelhate, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3713.
([10]) Cette recherche a été entreprise à l'instigation de M. Lys et a bénéficié des conseils de R. Conil.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences,
rue du Thabor, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Cycle cristallographique des kaolinites au cours des phénomènes superficiels en zone intertropicale.* Note (*) de M. **Robert Lafond**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au Cameroun et au Gabon, les kaolinites qui constituent la « lithomarge » à la base des profils latéritiques sont voisines du type T. La dégradation du profil fournit des types pM, puis des métahalloysites, sans d'ailleurs que le degré d'hydratation du minéral varie nettement. Ce sont ces kaolinites désordonnées qui fournissent les matériaux des dépôts estuariens et littoraux et la diagenèse s'accompagne d'une réorganisation du réseau. La structure est alors du type pM; au Cameroun, le comportement thermique des kaolinites de la série basale du Quaternaire permet même de rapprocher ces minéraux des formes les plus cristallines du groupe.

L'étude des spectres Debye-Scherrer et du comportement thermique de nombreux échantillons de sols, de cuirasses, de vases estuariennes ou littorales et d'argiles quaternaires provenant du Cameroun méridional et de l'estuaire du Gabon permet de mettre en évidence un cycle évolutif des kaolinites. Ces minéraux constituent toujours l'élément dominant des sédiments en zone intertropicale; leur présence est donc extrêmement banale, mais la considération de leur degré de cristallinité peut amener à préciser les phénomènes actuels.

1. *État initial.* — A la base des profils latéritiques (au sens large), les kaolinites sont souvent très pures et forment une couche blanche nommée « lithomarge ». Le contact avec la roche moins altérée se fait par l'intermédiaire d'un horizon à montmorillonite typique d'un lessivage incomplet et considéré comme constant [1]. Je n'ai pas retrouvé cet horizon d'une manière absolument générale dans les profils étudiés : il est largement développé au Cameroun occidental sur bed-rock volcanique ou volcano-détritique [2], mais paraît manquer au moins localement sur le Cénomanien du bassin Gabonais (région de N'Toum), où l'on passe directement d'argiles à illite, vermiculite et attapulgite à des kaolinites [3], tous ces minéraux coexistant sur 1 cm d'épaisseur environ dans certains échantillons.

La cristallinité des kaolinites des lithomarges, recueillies en dehors de toute action superficielle récente et par exemple sous des cuirasses ferrugineuses, est très bonne, comme l'attestent d'une part la clarté des diffractogrammes et la symétrie des réflexions non orientées, et d'autre part l'extrême développement du pic exothermique de haute température en analyse thermique différentielle. Le sommet du pic se situe à 985°, mais la réaction ne débute qu'à 965°; contrairement au cas général [4], la présence de goethite ou d'hématite n'influe ni sur la température du pic exothermique ni sur sa forme.

Les kaolinites de la lithomarge ne sont pas accompagnées d'hydrargillite libre, qui n'apparaît que dans les parties plus superficielles du profil (latérite au sens strict et cuirasse); il existe parfois de l'hématite et de

la goethite. Par chauffage, on ne note jamais l'apparition aux rayons X de structures de type métakaolin.

2. *Dégradation climatique* (weathering). — Le lessivage des profils latéritiques dans les conditions climatiques actuelles, caractérisées par la grande abondance des précipitations, aboutit à une dégradation des kaolinites dans les sols. Sur les diagrammes de rayons X apparaissent des dissymétries caractérisant des kaolinites pM et même des structures de métahalloysite [5]; ce sont les parties les plus lessivées des profils qui montrent les formes les plus désordonnées [6]. Le processus naturel peut donc produire des résultats semblables à ceux décrits en milieu acide au laboratoire [7], mais les glissements de plans ne paraissent pas limités au seul axe *b* et affectent également au moins d'une manière partielle l'axe *a*.

En même temps que se dégradent les kaolinites, l'analyse aux rayons X des échantillons montre qu'apparaît l'hydrargillite libre, ce qui semble confirmer le rôle de la dissolution partielle dans la désorganisation des kaolinites de la lithomarge [8].

La comparaison des intensités relatives des raies (02) et (00l) permet de préciser en outre que la fraction argileuse des sols issus de lithomarges est un mélange de kaolinite pM et de métahalloysite, les kaolinites pM dominant largement les structures plus désordonnées dans les régions à sous-sol métamorphique ou sédimentaire [[9], [10]] tandis que les métahalloysites sont plus abondantes sur substratum volcanique [2].

D'autre part, l'étude des kaolinites de la zone soumise au lessivage n'a jamais permis de mettre en évidence des structures plus hydratées que celles des kaolinites vraies, même en l'absence de tout traitement thermique. Les résultats des tentatives faites pour hydrater ces métahalloysites à l'aide des corps réputés pour leur action complexante [chlorure d'ammonium [11]; éthanol [12], [13]; glycérol [12], [14]; propanol [15]] ont toujours été négatifs, sauf toutefois en ce qui concerne le propanol qui a permis l'expansion de 10 % des feuillets jusqu'à 9 Å environ; le processus expérimental retenu consiste à assurer un contact prolongé entre le propanol absolu et l'argile, sous vide et à 40°, puis à laver l'échantillon plusieurs fois à l'eau avant de sécher les agrégats orientés en atmosphère subsaturée en eau. On doit donc conclure, contrairement à une opinion précédemment avancée [16], que les métahalloysites des sols du Cameroun et du Gabon sont des métahalloysites naturelles et non de véritables halloysites accidentellement déshydratées.

Le comportement thermique des kaolinites de la zone lessivée est toujours à peu près semblable et caractérisé par un pic exothermique d'importance moyenne culminant vers 960°.

3. *Transport et sédimentation.* — Ce sont les parties superficielles des profils pédologiques qui fournissent l'essentiel du matériel arraché au sol par l'érosion et amené par les rivières dans les zones estuariennes ou littorales. La sédimentation littorale est essentiellement kaolinique [[9], [10]],

sauf au voisinage immédiat du Mont Cameroun où elle est kaolino-montmorillonitique [2]. Le Flandrien du Wouri [16] est caractérisé par une association kaolinite pM-métahalloysite-hydrargillite, dans laquelle la métahalloysite est l'élément dominant. Là encore, il s'est avéré impossible de mettre en évidence des feuillets d'écart réticulaire supérieur à 7,2 Å, quelle que soit la méthode employée.

Les kaolinites des dépôts subactuels et flandriens ont un comportement thermique d'autant plus difficile à caractériser que dans la partie de la courbe correspondant aux températures inférieures à 500° se superposent les réactions dues à l'hydrargillite, aux matières organiques et à la kaolinite. Le sommet du pic exothermique final varie cependant entre 920 et 940° et est souvent largement étalé, ce qui laisse à penser que la désorganisation des minéraux kaoliniques est plus forte encore après les phénomènes de transport qu'à la suite de la seule désagrégation climatique.

4. *Diagenèse.* — L'étude d'une série de sondages implantés dans les formations quaternaires de la basse vallée du Wouri [[16], [17]] a permis de préciser le comportement des kaolinites au cours de la diagenèse superficielle. Au Préflandrien, les argiles ont encore le type cristallographique du Flandrien et sont à dominance métahalloysitique. Au Quaternaire ancien par contre, l'hydrargillite a disparu et le réseau des kaolinites s'est partiellement régularisé; les spectres Debye-Scherrer permettent d'identifier un fire-clay moyennement désordonné [6], mais l'existence constante d'une légère dissymétrie basale des raies ($00l$) indique la persistance d'un faible désordre suivant l'axe a. Les techniques d'expansion des écarts réticulaires se sont révélées totalement inefficaces sur ces argiles quaternaires. Le Quaternaire ancien est constitué par les dépôts de deux transgressions successives [16] séparées par une période de régression. Les argiles de la période la plus ancienne sont remarquables par la persistance après chauffage à 530° d'une réflexion diffuse aux environs de 13-14 Å, typique [18] de la formation d'un métakaolin; ces structures apparaissent en général lors du traitement thermique des formes les plus organisées du groupe des kaolinites [19] et il est remarquable de constater ici leur présence lors du traitement de fire-clays; elles indiquent un stade avancé de réorganisation des édifices cristallins au cours de la diagenèse. L'analyse thermique différentielle montre que les kaolinites pM du Quaternaire ancien ont un pic exothermique d'importance moyenne culminant vers 960-970° : l'abaissement de température du pic lié à la goethite au Quaternaire ancien I atteint 10°, mais la forme du pic n'est pas modifiée.

On peut souligner en conclusion qu'il existe donc en zone intertropicale un véritable cycle cristallographique des kaolinites au cours du déroulement des phénomènes d'altération superficielle, les kaolinites T de la lithomarge se transformant progressivement en métahalloysites naturelles au cours de l'altération et du transport, puis se réorganisant par diagenèse en kaolinites pM jusqu'à des stades très avancés. La stabilité chimique du

minéral kaolinite au cours du cycle superficiel apparaît finalement comme un phénomène statistique, les individus cristallins eux-mêmes étant en fait soumis à de nombreuses modifications.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) G. Millot, *Coll. Int. C. N. R. S.*, Paris, 1961, n° 105, p. 77.

(2) L. R. Lafond *in* P. L. C. Martin et L. R. Lafond. *Étude en vue de l'installation. d'un port en baie d'Ambas* (*Cameroun occidental*) Sté Gle d'Expl. Ind., Paris, 1963.

(3) L. R. Lafond, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 4, séance du 26 avril 1965 (sous presse).

(4) D. A. Holdridge et F. Vaughan *in* R. C. Mackensie, *The differential thermal investigation of clay*, Min. Soc. (Clay minerals group), Londres, 1957.

(5) B. W. Brindley et J. Goodyear, *Min. Mag.*, 28, 1948, p. 407-422; W. L. de Keyser et L. Degueldre, *Bull. Soc. Belge Géol.*, 63, 1954, p. 100-110.

(6) H. H. Murray et S. C. Lyons, *4 th nat. conf. on clays and clay minerals*, p. 31-40, *Nat. res. counc.*, n° 456, Washington D. C., 1956.

(7) A. Oberlin, C. Tchoubar, C. Schiller, H. Pezerat et S. Kovacevio, *Genèse et synthèse des argiles*, (*Coll. Int. C. N. R. S.*, Paris, n° 105, 1961, p. 45-55.

(8) A. Oberlin, obs. à la comm. citée (*i*). *Ibid.*, p. 55.

(9) L. R. Lafond *in* P. L. C. Martin et L. R. Lafond, *Étude du chenal d'accès à Douala* (*Cameroun*), Sté Gle d'Expl. Ind., Paris, 1963.

(10) P. L. C. Martin et L. R. Lafond, *Étude hydrographique et sédimentologique du site du port d'Owendo* (*Gabon*), Sté Gle d'Expl. Ind., Paris et B. C. E. O. M., Paris, 1963.

(11) K. Wada, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 1237-1247.

(12) D. M. C. Mac Ewan, *Nature*, 157, 1946, p. 159-160.

(13) Cailleres, Henins et J. Esquevin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1190.

(14) F. C. Loughnan et D. C. Craig, *Amer. Min.*, 45, 1960, p. 783-790.

(15) S. Caillere, R. Glaeser, J. Esquevin et S. Henin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 308.

(16) L. R. Lafond, *Bull. Ass. fr. Et. Quat.*, n° 2, avril, 1965, (sous presse).

(17) L. R. Lafond, *Étude de sondages au port de pêche de Douala*, (*Mem. Serv. ports et voies navig.*, Douala, Cameroun, 1964.)

(18) G. W. Brindley *in* G. Brown, *The X ray identification and structures of clay minerals*, Min. Soc. (Clay minerals group), Londres, 1961.

(19) G. W. Brindley et K. Hunter, *Min. Mag.*, 30, 1955, p. 574-584.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de nombreuses empreintes de pas de Reptiles dans le Lias inférieur de la côte de Vendée.* Note de MM. **Gilbert Bessonnat**, **Albert F. de Lapparent**, **Christian Montenat** et Mme **Mireille Ters**, transmise par M. Camille Arambourg.

Découverte de 200 empreintes de pas de Reptiles, à deux niveaux, dans l'Hettangien du Veillon, au Sud-Est des Sables-d'Olonne. Les traces sont de sept types différents. Elles révèlent un petit *Cheirotherium*, deux Dinosauriens Théropodes et trois ou quatre genres peut-être de Pseudosuchiens bipèdes.

La géologie de la côte vendéenne est maintenant connue avec beaucoup de détails, après les études de J. Péneau, P. Butel, G. Mathieu, M. Ters et J. Gabilly. Mais on ne pensait pas découvrir de nombreuses empreintes de pas de Reptiles fossiles, dans les strates de l'étage hettangien. La localité est la pointe du Veillon, commune de Talmont (Vendée), à 12 km au Sud-Est des Sables-d'Olonne ([1]).

L'Hettangien y repose en discordance sur des micaschistes, au Nord-Ouest et au Sud-Est de l'embouchure du Payré. Cet étage est particulièrement épais dans la dépression estuarienne pré-hettangienne : on y voit les couches 1 à 13 décrites ci-après, de bas en haut. De part et d'autre, seuls sont représentés les niveaux 8 à 13.

1, grès grossier à ciment argilo-calcaire; 2, calcaire argileux blanc; 3, argile rouge ou rouge et verte; 4, argile verte à grains de quartz et de feldspath; 5, plaquettes de calcaire argilo-gréseux, gris vert ou gris noir, à débris de plantes, moulages de trémies de sel, ripple-marks, lits d'argile noire : *premier niveau à empreintes de pas*; 6, argile verte; 7, calcaire blanc, avec lentilles d'argile noire; 8, argile verte à débris végétaux; 9, calcaire jaune nankin; 10, argile noire à débris végétaux; 11, calcaire jaune nankin; 12, calcaire cristallin gris bleu : *deuxième niveau à empreintes de pas*; 13, calcaire brun en plaquettes avec ripple-marks : niveau à Cardinies, avec riche faune de Lamellibranches, Gastéropodes, Brachiopodes, et des Algues ([2]). Épaisseur totale : 10 à 12 m.

Le niveau supérieur 13 est bien daté par des fossiles comme appartenant à l'Hettangien. Mais l'ensemble des couches doit être rapporté au même étage : la sédimentation calcaire s'est établie en ce lieu dès le début de la transgression et les passages latéraux entre les divers faciès sont fréquents.

Les premières empreintes de pas ont été trouvées fortuitement par l'un de nous (G. B.). Une expédition commune fut organisée à la grande marée d'équinoxe du 19 mars 1965; elle s'avéra très fructueuse, puisque nous avons extrait ce jour-là 140 empreintes de pas de Reptiles. Deux autres prospections effectuées avec l'aide d'étudiants rapportèrent une soixantaine de nouvelles trouvailles. Avant qu'une publication détaillée soit mise au point, nous donnons ici les résultats essentiels de notre découverte, concernant plus de 200 traces de pas.

Le niveau le plus riche est la couche 5, dont le faciès passe latéralement d'un calcaire argilo-gréseux à un grès grossier à ciment calcaire. Nous en avons rapporté six types différents d'empreintes de pas, que nous désignons par les lettres A, B, C, D, E, F.

A. D'abord un petit *Cheirotherium*, dont nous avons soixante traces, empreintes et contre-empreintes. La trace est à quatre ou cinq doigts; les ongles sont nettement marqués; le talon est large et les doigts écartés. Une piste du même animal montre quatre contre-empreintes groupées deux par deux, la plus petite en avant de la plus grande, comme dans les *Cheirotherium* classiques. Mais la taille est très petite, la longueur étant de 3,2 à 3,8 cm pour le pied et de 2 cm pour la main. L'animal avait une marche quadrupède. Pourtant, dans deux cas, on a l'empreinte en creux de l'extrémité de quatre doigts, avec marque des griffes délicatement conservées. Sans doute s'agit-il de traces de la patte antérieure à peine posée sur le sol par le bout des doigts. On pense que les traces appelées *Cheirotherium* sont dues à des Reptiles Pseudosuchiens quadrupèdes.

B. Un petit animal bipède a laissé des traces tridactyles particulièrement abondantes. Quelques pistes peuvent être suivies, montrant une enjambée de 26 cm. La longueur des traces va de 4,5 à 5 cm. Les doigts sont grêles, souples, très allongés, avec traces des ongles pointus parfaitement marquées et pelotes des phalanges bien discernables. Nous pensons que de telles empreintes ne sont pas d'un Dinosaurien, mais pourraient être plutôt d'un agile Pseudosuchien bipède. Nous en avons rapporté près d'une centaine et l'on pourrait en trouver d'autres en continuant à soulever les dalles rocheuses.

C. Un animal de taille moyenne nous est révélé par une contre-empreinte tridactyle de type très particulier. La longueur de la trace est de 10 cm et la largeur entre les extrémités des doigts 9,5 cm. Elle est remarquable par ses doigts minces, à pelotes charnues, très allongés, *très écartés* et par des ongles effilés. Nous ignorons tout du Reptile bipède qui en est l'auteur.

D. Nous avons une bonne douzaine d'empreintes de grande taille, larges et puissantes. La longueur de l'empreinte varie de 13 à 15,5 cm; le doigt médian à lui seul mesure de 8 à 10 cm. Il s'agit là, très probablement, de traces de Dinosauriens carnivores; elles s'apparentent à des traces de Cœlurosauriens. Mais celles-ci n'ont d'ordinaire que trois doigts, tandis qu'ici nous avons le cinquième doigt bien marqué.

E. Des empreintes tridactyles de très grande taille, au nombre d'une dizaine, ont une longueur allant de 25 à 35 cm, c'est-à-dire le double des précédentes. Le doigt médian a de 13 à 16 cm de long pour une largeur de 6,5 cm. Le talon, dissymétrique, est d'ordinaire bien marqué. Il est probable qu'on se trouve en présence de traces d'un puissant Dinosaurien carnivore, un Carnosaurien.

F. Nous devons encore citer une empreinte tridactyle rappelant la forme générale du type E, mais de taille beaucoup moindre : 8,5 cm de long sur 6,5 cm de large, c'est-à-dire quatre fois plus petite. On ne peut dire s'il s'agit d'un jeune.

G. Alors que nous pensions avoir terminé l'essentiel de l'investigation sur l'estran le 19 mars, nous avons fait une autre découverte à un niveau stratigraphique plus élevé de 4 m, dans la couche 12. Un gros bloc calcaire, tout juste détaché de la falaise et tombé à l'envers, montrait 18 contre-empreintes tridactyles, fortement en relief, disposées en tous sens sur une surface de 80 × 70 cm. Les traces sont toutes à peu près de la même taille : 10 à 12 cm de long pour 8 cm d'écartement des doigts latéraux. Il s'agit d'un animal bipède. Nous ne connaissons aucune contre-empreinte de pas de Dinosaurien de ce type; faut-il songer plutôt à un Reptile Pseudosuchien ?

Retournant par la suite au Veillon, Raymond et Alain Desparmet ont réussi à scier et à rapporter le bloc couvert de ses contre-empreintes; sur deux blocs voisins, ils ont observé une dizaine de traces du même type, plus ou moins bien conservées.

Conclusion. — Du point de vue paléontologique, les empreintes de pas du Veillon révèlent l'existence d'une faune variée de Reptiles, à l'Hettangien, sur les côtes de Vendée. On peut attribuer les grandes empreintes D et E à deux types de Dinosauriens bipèdes. Les *Cheirotherium*, présents ici (type A), étaient abondants au Trias, mais ils ne semblaient pas connus dans le Lias. Les autres types de traces (B, C, G) pourraient révéler l'existence de Pseudosuchiens bipèdes, groupe de Reptiles Thécodontes encore mal connu, mais dont l'importance est attestée par de récentes études (3).

Au point de vue paléoécologique, on imagine que ces Vertébrés parcouraient de vastes étendues, en bordure d'estuaire, dans des zones découvrant à marée basse. L'estuaire pré-hettangien du ruisseau du Payré était deux fois plus large que l'actuel. Vers la mer, l'estran s'étend maintenant sur plus de 1,5 km, comme au début de la transgression liasique. On ne manquera pas de noter la coïncidence, en ce lieu, d'une grande partie de la zone intercotidale, à l'Hettangien et à l'époque actuelle.

(1) P. Butel, G. Mathieu et M. Ters. *Carte géologique de la France au* 1/80 000, n° 140, *Les Sables-d'Olonne*, 2e éd., 1965.

(2) M. Ters-Fouyé. *L'Hettangien de la côte sud des Sables-d'Olonne* (*Vendée*). (*Diplôme d'Études supérieures*, Université de Rennes, Inédit, 1934).

(3) A. D. Walker. *Triassic Reptiles from the Elgin area* : Ornithosuchus *and the origin of Carnosaurs.* (*Trans. Roy. Soc. London*, n° 744, 1964).

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut Catholique,*
21, *rue d'Assas, Paris,* 6e
et *Laboratoire du Centre de Recherches*
et de Documentation Cartographiques et Géographiques,
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la mise en évidence d'un rôle « organisateur » du méristème apical de l'axe orthotrope de* Phyllanthus. Note (*) de Mlle **Line Bancilhon**, transmise par M. Louis Emberger.

Certains *Phyllanthus* présentent un dimorphisme très marqué entre les rameaux orthotropes et plagiotropes. On peut montrer, grâce à des expériences de microchirurgie, que le méristème principal de l'axe orthotrope est responsable de l'induction de la différenciation d'ébauches de rameaux dans le sens plagiotrope.

Beaucoup d'espèces du genre *Phyllanthus* sont constituées par un axe principal orthotrope, portant à chaque aisselle foliaire, excepté durant la phase de jeunesse, un rameau plagiotrope à développement anticipé, accompagné d'un bourgeon orthotrope secondaire latent.

Nous avons déjà mis en évidence une propriété intéressante des rameaux plagiotropes ([1]) : bouturés, ils continuent sur le mode plagiotrope; chez les uns (*P. niruri* L., *P. niruroides* Müll. Arg., *P. amarus* Schum. et Thonn., *P. capillaris* Schum. et Thonn., *P. emblica* L.) la croissance est « indéfinie » — certains échantillons de *P. amarus* mesurent actuellement plus de 2 m, alors qu'ils atteignent au maximum 30 cm sur la plante mère — ; chez un autre (*P. urinaria* L.), leur comportement coïncide à peu près avec celui qu'ils auraient eu sur la plante mère, c'est-à-dire que leur croissance est limitée. Dans l'un et l'autre cas, ces rameaux sont donc marqués d'une différenciation autoentretenue ([2]).

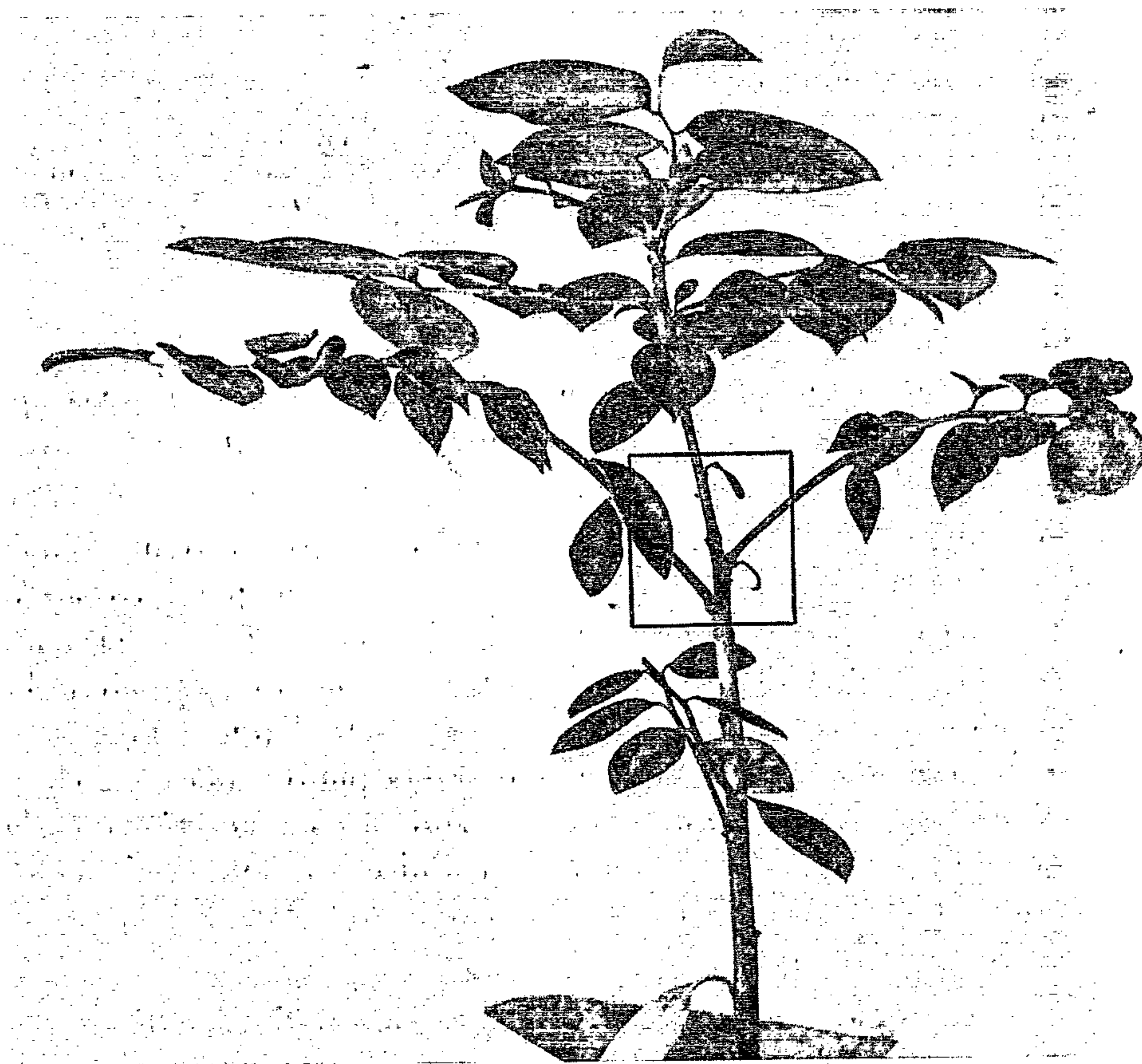
Nous avons tenté de saisir le déterminisme d'une telle situation.

L'étude ontogénique révèle qu'à l'aisselle d'une feuille, le bourgeon plagiotrope est initié avant le bourgeon orthotrope secondaire. Ainsi, l'initium plagiotrope est-il situé, au moment de sa formation, très près du méristème apical de l'orthotrope principal. Or, ce dernier continue à fonctionner et, de ce fait, s'éloigne de l'aisselle foliaire où s'est formé l'initium plagiotrope. Aussi, quand intervient ultérieurement à cette même aisselle, l'initiation du second bourgeon — orthotrope secondaire celui-là — du couple axillaire, le méristème apical de l'orthotrope primaire est-il alors à une distance plus grande de cet initium.

A l'aide de pointes très fines, nous avons pratiqué la destruction de l'apex orthotrope principal, juste au-dessus d'ébauches plus ou moins évoluées de rameaux plagiotropes. Ces traumatismes ont été réalisés chez diverses espèces (*P. distichus* Müll. Arg., *P. urinaria* L., *P. emblica* L., *P. grandifolius* L.).

Un des résultats obtenus a été le suivant :

Si l'ablation de l'apex orthotrope a été faite au-dessus d'un primordium plagiotrope très petit — il faut qu'il soit à peine visible chez certaines espèces —, situé encore sur le flanc du méristème de l'axe principal, on observe la réversion totale de la destinée de celui-ci; il donne naissance à un rameau orthotrope secondaire (*voir* figure).

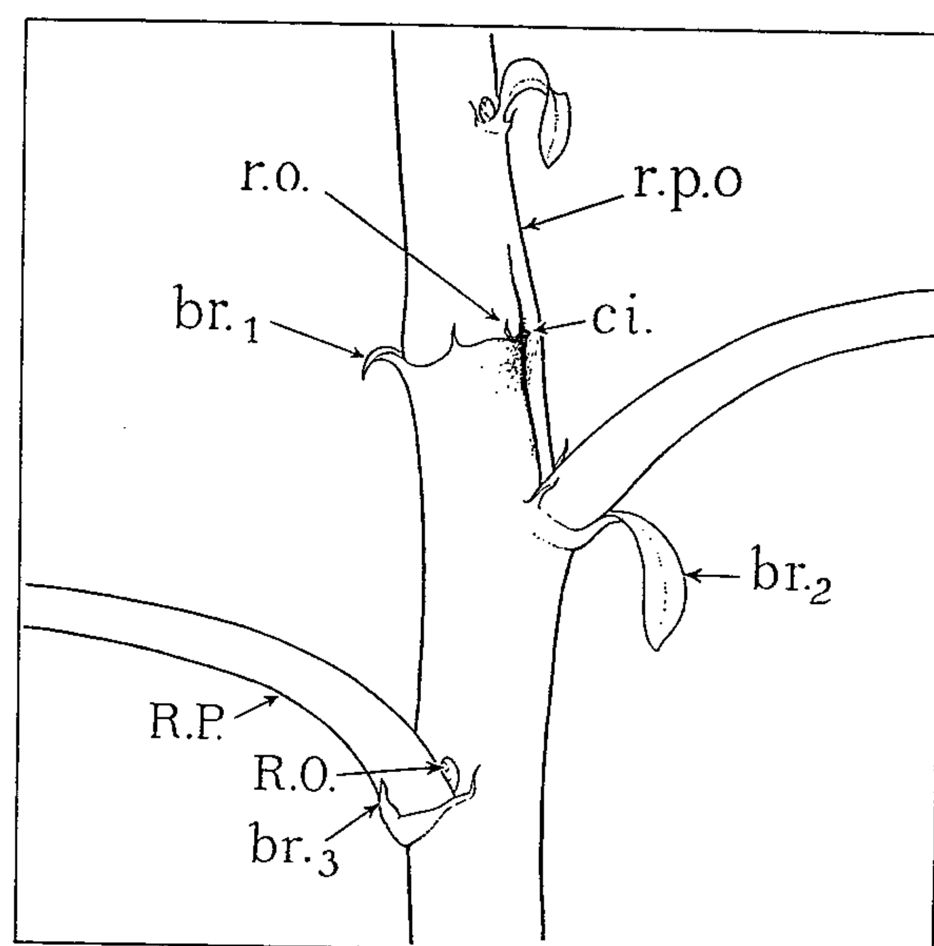


(*a*) Jeune individu de *P. distichus* Müll. Arg., où l'on peut observer le devenir d'un primordium très petit de rameau plagiotrope après destruction de l'apex orthotrope principal juste au-dessus de lui.

Cette expérience met en évidence le rôle du méristème terminal du rameau orthotrope dans la différenciation d'ébauches méristématiques situées dans son voisinage immédiat. Cette influence disparaît à une certaine distance, ce qui explique la nature orthotrope, donc non différenciée, du second bourgeon du couple gemmaire axillaire, initié plus tardivement, donc plus loin du méristème orthotrope principal.

Il convient de rapprocher ces faits de ceux observés par Wardlaw ([3]) chez une Fougère, le *Dryopteris aristata* où des ébauches qui auraient donné normalement des frondes évoluent en axes, si elles sont séparées suffisamment tôt de l'influence de l'apex de l'axe qui les porte.

De même, chez les Phanérogames, des tentatives identiques ont été faites par Sussex (4) sur la Pomme de terre. Les ébauches de feuilles ont, dans ce cas, donné naissance à un petit organe, à croissance limitée, comme une feuille, mais à symétrie axiale comme une tige.



(*b*) Détail de la partie encadrée sur la photographie *a* :

— à l'aisselle de la bractée *br.*₁ non intéressée par le traumatisme, on trouve un bourgeon orthotrope (*R. O.*) et un rameau plagiotrope (*R. P.*);

— à l'aisselle de *br.*₂ située juste au niveau du traumatisme qui est encore marqué par la cicatrice (*ci.*) du méristème orthotrope principal détruit, on trouve les restes d'un bourgeon orthotrope (*r. o.*) lésé lors de la microchirurgie de l'apex et un rameau (*r. p. o.*) orthotrope, résultat de l'évolution d'un primordium normalement plagiotrope.

L'ensemble de ces résultats permet de préciser une des fonctions du méristème terminal des axes. Celui-ci peut jouer un rôle comparable à celui du centre organisateur décrit dans l'embryologie des animaux.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) L. Bancilhon, R. Nozeran et J. Roux, *Naturalia Monspeliensia*, série Botanique, 15, 1963, p. 5.

(2) Il s'agit de rameaux plagiotropes élaborés en pleine période adulte de la plante; les premiers formés se situant, suivant les espèces, soit à la fin du stade de jeunesse, soit au début de la phase adulte, peuvent avoir un comportement différent.

(3) C. W. Wardlaw, *Growth* (Suppl.), 2, 1949, p. 93.

(4) I. M. Sussex, *Nature*, London, 167, 1951, p. 651.

(*Laboratoire de Botanique approfondie,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformation expérimentale du fonctionnement du méristème terminal des stolons chez* Nephrolepis exaltata Schott. Note (*) de M. **Henri Espagnac**, transmise par M. Louis Emberger.

Tant qu'il reste fixé sur la plante mère, le stolon de *Nephrolepis exaltata* se développe en axe aphylle. S'il est séparé d'elle et bouturé, son extrémité se transforme en pivot feuillé. Ce changement intervient après un arrêt d'une vingtaine de jours dans l'allongement de la bouture; pendant tout ce temps aucune mitose n'a pu être observée dans son méristème terminal.

Les *Nephrolepis* présentent de l'intérêt pour le morphologiste, en particulier à cause de l'existence, chez ces fougères, d'un dimorphisme caulinaire particulièrement net. L'axe, à croissance lente, issu du développement de la plantule, reste court (quelques centimètres) et porte des frondes; il émet aussi parmi les feuilles, sans ordre apparent, mais néanmoins en succession basifuge, des axes secondaires différenciés en stolons, à croissance rapide, pouvant atteindre des dimensions importantes (jusqu'à plusieurs mètres), et restant rigoureusement aphylles (*fig.* 1). Ces derniers se ramifient à leur tour, produisant soit de nouveaux stolons, soit des axes évoluant en pivots feuillés, lesquels assurent une reproduction végétative très active de la plante. La très grande différence de vitesse de croissance entre pivots feuillés et stolons est à souligner.

Le but de cette Note est de présenter quelques aspects du comportement des stolons chez *Nephrolepis exaltata* Schott. La nature de ces axes subsiste, toujours inchangée, tant qu'ils restent solidaires du pivot feuillé qui les a émis. Par contre, si l'on isole l'extrémité du stolon et qu'on la bouture, soit dans du terreau, soit en condition stérile sur un milieu synthétique, elle se comporte de façon différente.

L'allongement cesse à peu près complètement, alors qu'il est, au moment de l'expérience, de 0,4 cm par jour chez les témoins.

Nous avons bouturé des extrémités de stolons [1], et nous en avons fixé les sommets au liquide de Nawachine, en commençant les prélèvements dès le lendemain de la plantation et les continuant chaque jour. Les fixations ont été réalisées toujours à la même heure (entre midi et 13 h).

Des coupes en séries pratiquées dans ces échantillons ont permis de suivre l'évolution de l'activité mitotique dans la région méristématique apicale. A partir du lendemain du bouturage et jusqu'au 20[e] jour de culture, nous n'avons jamais observé de mitoses. Ensuite, on assiste à une reprise des divisions cellulaires au voisinage ou, en tout cas, dans une zone très proche de la cellule apicale du stolon. Enfin, des frondes se différencient sur le rameau (*fig.* 2). Désormais cet apex fonctionnera comme un pivot feuillé; les frondes formées rappellent beaucoup celles produites par une jeune plantule.

Ainsi avons-nous obtenu la réversion d'un stolon aphylle en axe feuillé. Ce changement radical de fonctionnement du méristème terminal met en évidence l'existence de corrélations à incidences morphogénétiques entre le pivot feuillé et les ramifications-stolons qu'il émet. Ce phénomène implique une dédifférenciation au niveau du méristème en question.

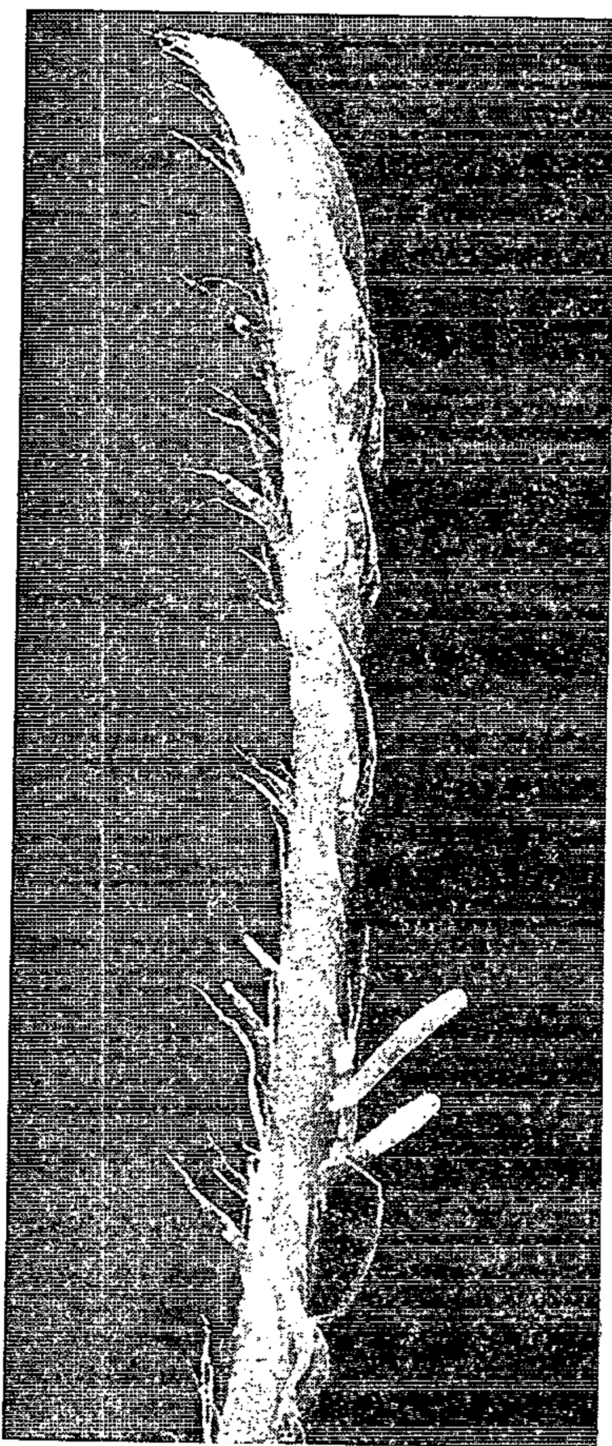


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Extrémité d'un stolon aphylle émis par un pivot feuillé (G × 7).
Fig. 2. — Extrémité d'un stolon bouturé depuis 35 jours sur du terreau (G × 7).

La disparition totale (ou quasi totale ?) des mitoses pendant une vingtaine de jours nous semble être un fait intéressant à noter, sans qu'on puisse encore affirmer avec certitude qu'il existe une relation directe entre, d'une part, la paresse mitotique prolongée du méristème terminal de la bouture du stolon après son implantation et, d'autre part, la dédifférenciation qui se traduit par un fonctionnement ultérieur différent de ce méristème.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) La longueur des boutures variait de 5 à 15 cm.

(*Laboratoire de Botanique approfondie,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise
et *Institut de Botanique, Montpellier, Hérault.*)

CARYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Note sur la découverte de la polysomatie dans le genre* Erodium *L'Hér.* Note (*) de M. **Georges Guittonneau**, présentée par M. Roger Heim.

Le périblème des régions subméristématiques des racines de plusieurs espèces du genre *Erodium* présente des figures polysomatiques (à $2n$ et à $4n$ chromosomes) et les auteurs sont amenés à penser que cette polyploïdie est d'origine endomitotique et qu'elle représente un stade d'arrêt de la différenciation en faveur de la multiplication cellulaire.

La polysomatie de Langlet [6] ou présence simultanée de mitoses diploïdes et polyploïdes dans les tissus est connue, selon D'Amato [1], chez 80 espèces végétales environ, dont les 2/3 sont des Chénopodiales et des Légumineuses. Dans les Géraniacées, la polysomatie a été découverte par Takagi Fumi [9] chez le *Pelargonium zonale*, où cet auteur a trouvé des mitoses à $2n = 36$ et 72 chromosomes, tout en ayant constaté que la méiose était régulière à $n = 18$.

Au cours d'une prospection caryologique dans le genre *Erodium* L'Hér., nous avons découvert des métaphases polyploïdes dans le périblème des régions subméristématiques des racines des espèces suivantes :

— *E. ciconium* (Jusl.) L'Hér. : $4n = 36$ (près de Segorbe, Castellon, Espagne);

— *E. chium* (L.) Willd. var. *murcicum* (Cav.) Rouy : $4n = 40$ (près de Jativa, Valence, Espagne);

— *E. triangulare* (Forsk.) Muschl. ssp. *laciniatum* (Cav.) Maire : $4n = 40$ (Castelldefels, Barcelone et Alcala de Guadaira, Séville, Espagne);

— *E. moschatum* (L.) L'Hér. : $4n = 40$ (col de Cadequés, Gérona, Espagne);

— *E. malacoides* (L.) L'Hér. : $4n = 80$ (près de Santiago de Cacem, Portugal);

— *E. cicutarium* (L.) L'Hér. : $4n = 80$ (Nez de Jobourg, Manche, France);

— *E. daucoides* Boiss. : $4n = 160$ (Sierra de Ségura, Espagne).

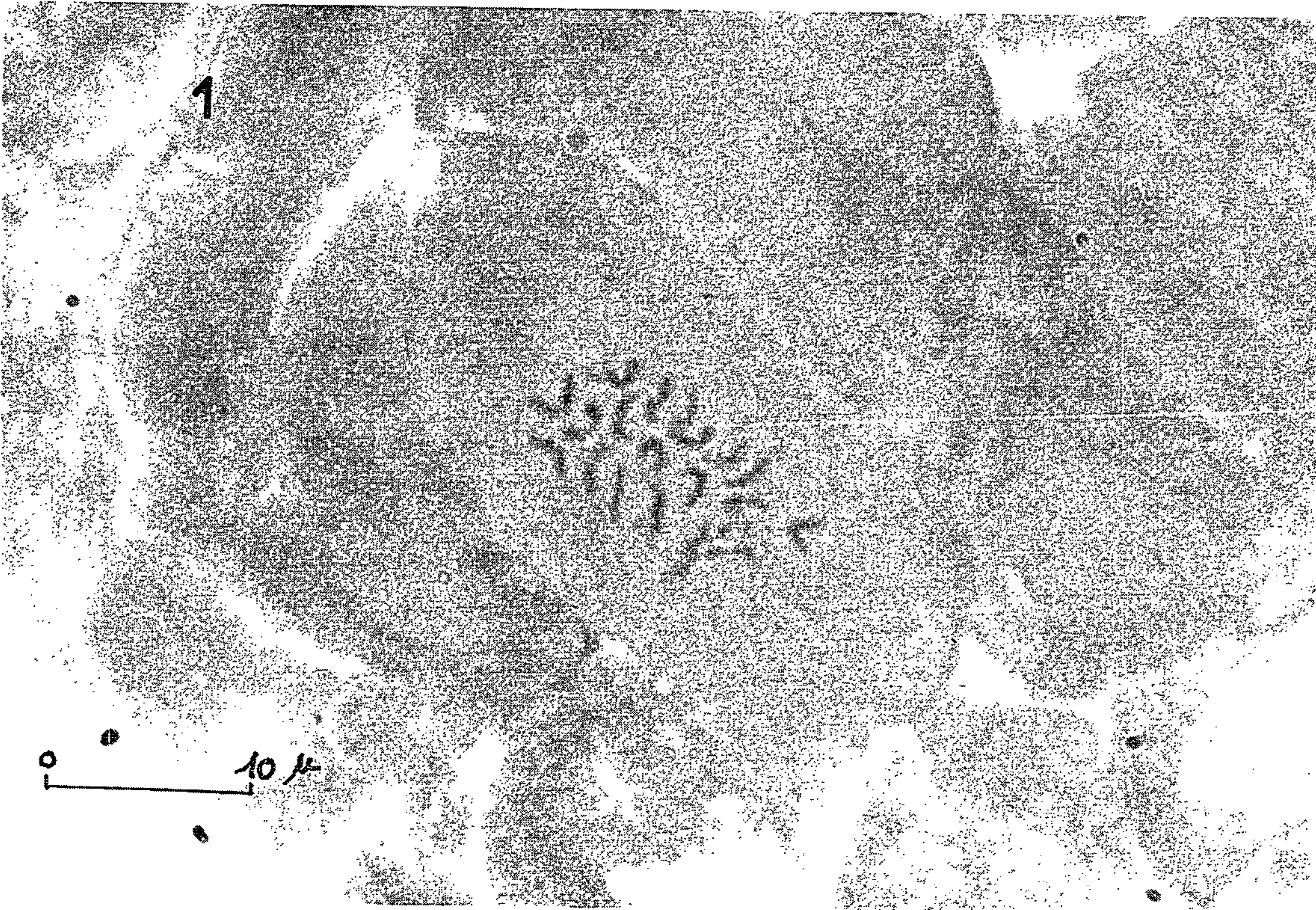
Les racines ont été prélevées sur des plantes cultivées au jardin expérimental du Collège Scientifique Universitaire d'Orléans à partir de graines ou d'échantillons récoltés dans les stations indiquées. Les figures poly-

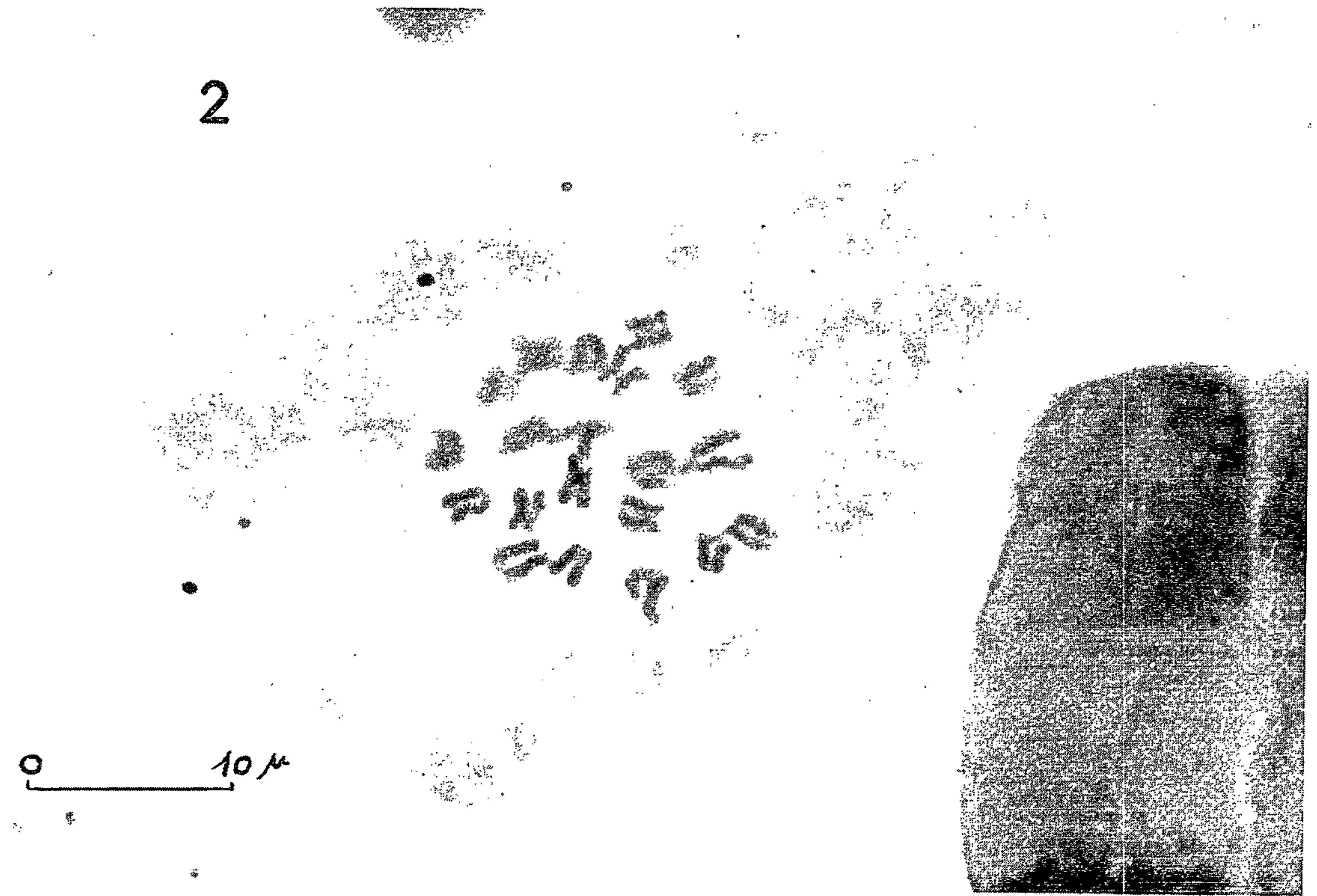
Explication des Planches.

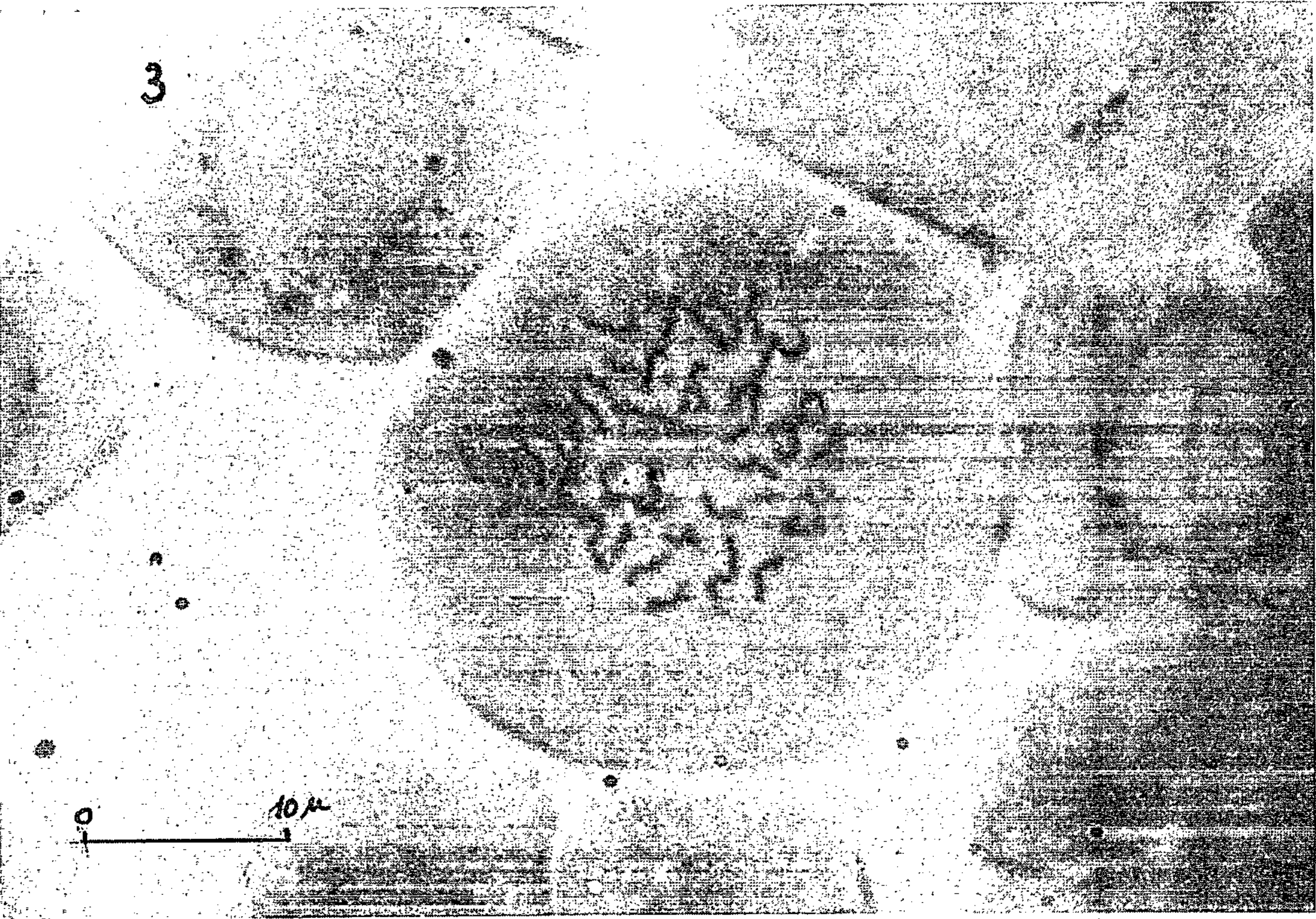
Planche I.

Photo 1. — *E. triangulare* (Forsk.) Muschl. ssp. *laciniatum* (Cav.) Maire. (Alcala de Guadaira, près de Séville, Espagne). Métaphase à $2n = 20$ dans une grande cellule.

Photo 2. — Id. Métaphase à $4n = 40$ chromosomes appariés.


1
0
10 µ


2
0
10 µ


3
0
10µ

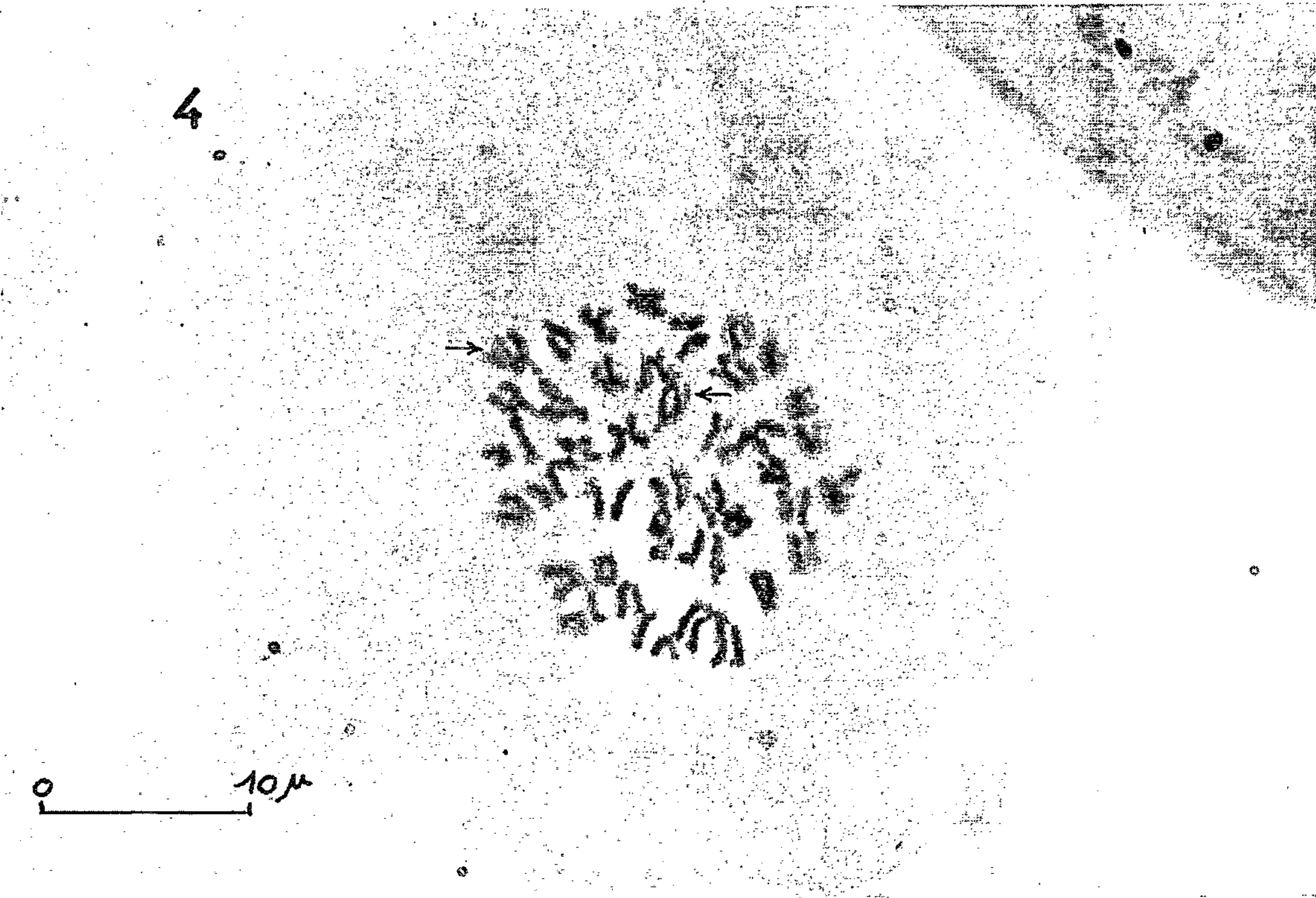

4
0
10µ

Planche II.

Photo 3. — *E. cicutarium* (L.) L'Hér. (Nez de Jobourg, Manche, France). Métaphase à $2n = 40$ chromosomes dans une grande cellule.

Photo 4. — Id. Métaphase à $4n = 80$ chromosomes appariés. Les flèches montrent quelques chromatides séparées dont les centromères sont terminaux.

(Les photos ont été prises sur des préparations colorées à l'orcéine acétique de La Cour.)

ploïdes ont été obtenues sur des écrasements colorés à l'orcéine-acétique de La Cour et nous avons pu localiser ces figures dans le périblème sur des coupes en séries colorées au feulgen ou au violet de gentiane.

Les métaphases polyploïdes se présentent le plus souvent avec des chromosomes non appariés (*fig.* 2), mais fréquemment les paires homologues sont très proches (*fig.* 4). Par contre, certaines cellules présentent des chromosomes nettement appariés (photos 2 et 4) et comme de Litardière [8] l'avait décrit pour le *Spinacia oleracea*, certains chromosomes sont fissurés et même certaines chromatides sont nettement séparées.

Pour expliquer ces phénomènes, de Litardière est amené à penser qu'il doit y avoir une dispersion chromosomique au cours de la prophase. Ensuite Gentcheff et Gustafsson [5] pensent que la polyploïdisation se fait pendant l'interphase étant donné que les chromosomes entortillés du *Spinacia* présentent chacun deux chromatides dès le début de la prophase. Dans les prophases polyploïdes du G. *Erodium* où les chromosomes sont courts et non enroulés, nous avons observé la séparation des chromosomes de chaque paire avant la fin de la prophase. On est arrivé ainsi à la conception d'*Endoréduplication* de Levan et Hauschka [7], qui consiste en une double, triple ou multiple duplication des chromonémata pendant l'interphase.

Cependant, nous avons rapproché ces phénomènes de l'*Endomitose* de Geitler [4]. Les figures décrites par cet auteur, de l'endoprophase à l'endotélophase, ressemblent énormément aux prophases anormales de de Litardière. Autrement dit, nous nous demandons si la dispersion chromosomique observée au cours de la prophase ne correspond pas à une endomitose. Cette endomitose serait suivie d'une mitose normale dans certains cas et nous aurions les plaques à chromosomes bien appariés et dans le cas où il y a une interphase nous aurions alors les plaques à chromosomes non appariés. Selon D'Amato [1], l'endomitose typique se présente pendant le développement du tapis de l'anthère de plusieurs espèces; elle se produit dans les tissus en voie de différenciation et en fin de division la valence du noyau est doublée sans que le nombre cellulaire ait changé.

Or, les métaphases polyploïdes ne se rencontrent jamais dans le méristème proprement dit, mais toujours à la limite entre ce méristème et les tissus en voie de différenciation. Les cellules polyploïdes ont une taille plus importante, il suffit de comparer les figures 1 et 2, 3 et 4, ainsi que les photos 1 et 2, 3 et 4, pour s'en rendre compte. Ces cellules polyploïdes

ont donc subi un début de différenciation, mais elles possèdent encore la faculté de se multiplier. Comment deviennent-elles polyploïdes ? Il est possible que ce soit par endoréduplication pendant l'interphase, autrement dit nous aurions une double potentialité chromosomique mais qui ne deviendrait effective que pendant la dispersion prophasique de de Litardière, c'est-à-dire pendant l'endomitose type Geitler. Par disparition de la membrane nucléaire, nous obtenons chez les plantes poly-

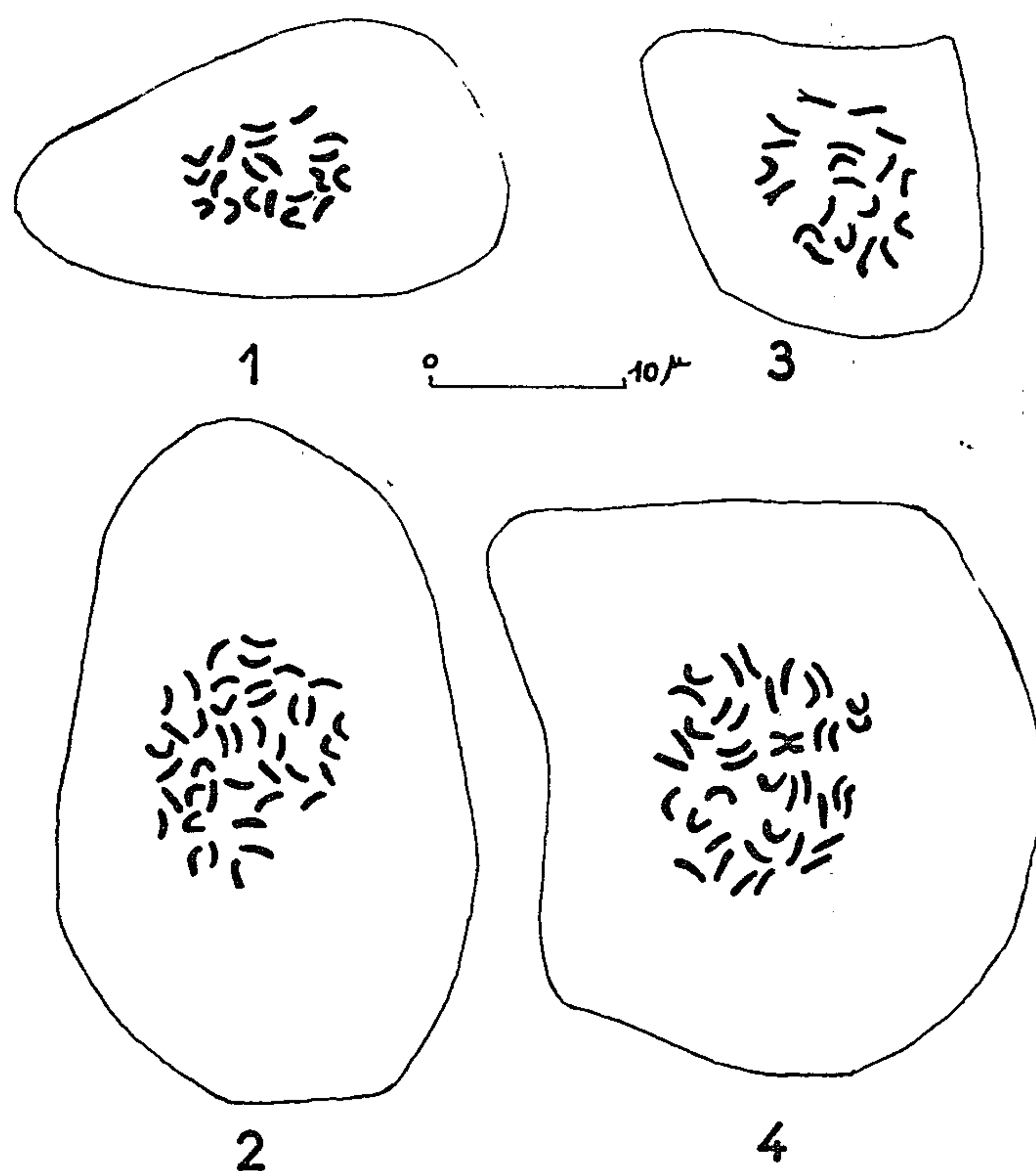


Fig. 1 et 2. — *E. chium* (L.) Willd. s. var. *murcicum* (Cav.) Rouy (colline au Sud de Jativa, Valence, Espagne).
Métaphases polysomatiques à $2n = 20$ et $4n = 40$ chromosomes non appariés.

Fig. 3 et 4. — *E. triangulare* (Forsk.) Muschl. ssp. *laciniatum* (Cav.) Maire (sables maritimes à Castelldefels, Barcelone, Espagne).
Métaphase polysomatiques à $2n = 20$ et $4n = 40$ chromosomes.

somatiques, des métaphases polyploïdes. Il semblerait donc que tous ces phénomènes soient des cas particuliers d'un phénomène plus général : la division nucléaire ou plutôt la multiplication chromosomique. Dans la caryocinèse somatique, les différentes phases, de la prophase à la télophase correspondent au processus de dispersion des chromosomes et l'interphase à la période de synthèse de la chromatine, c'est-à-dire en fait à une réduplication. Il en est de même dans les noyaux postphasiques où la réduplication peut se poursuivre. Dans certains cas elle est suivie d'endomitose, c'est-à-dire du processus qui permet la séparation des chromosomes-

fils élaborés. Dans d'autres cas, l'endomitose peut être suivie d'une mitose normale, et nous avons les plaques polyploïdes des espèces polysomatiques. Mais le plus fréquemment, l'endoréduplication n'est pas suivie d'endomitose et à plus forte raison de mitoses polyploïdes. Pour D'Amato (2), la polyploïdisation des tissus ou endopolyploïdie résulterait, soit de l'endoréduplication, soit de l'endomitose. Pour nous, ce sont deux processus complémentaires de la multiplication chromosomique. Les mesures microdensitométriques du RNA de D'Amato (3) et de son école, permettront de sérier le problème, mais il restera à trouver le déterminisme de la synthèse du RNA.

Cependant, nous pouvons tirer diverses conclusions à partir des observations faites dans le genre *Erodium*. Tout d'abord, nous pouvons constater que la présence de figures polysomatiques n'est pas liée à un nombre chromosomique de base bien déterminé puisque nous donnons des exemples pour quatre types différents. Ensuite, la liste des espèces polysomatiques n'est pas limitative, il s'agit d'une première prospection et il est possible que la facilité d'observation de la polysomatie soit un caractère générique. Enfin, dans un contexte plus général, l'endomitose augmente la valence du noyau sans augmenter le nombre de cellules, tandis que la mitose augmente le nombre cellulaire sans changer la valence du noyau; autrement dit, nous pouvons interpréter la polysomatie de la façon suivante : les cellules en voie de différenciation se polyploïdisent par endomitose et la différenciation s'arrête au profit de la multiplication cellulaire lorsque nous avons la formation de métaphases polyploïdes.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) F. D'Amato, *Caryologia*, 4, 1952, p. 311-358.
(2) F. D'Amato, *Caryologia*, 17, 1964, p. 41-52.
(3) F. D'Amato, *Caryologia*, 17, 1964, p. 317-325.
(4) L. Geitler, *Chromosoma*, 1, 1939, p. 1-22.
(5) G. Gentcheff et A. Gustafsson, *Hereditas*, 25, 1939, p. 349-386.
(6) O. Langlet, *Swensk. Bot. Tids.*, 21, 1927, p. 397-422.
(7) A. Levan et S. T. Hauschka, *J. Nat. Cancer Inst.*, 14, 1953, p. 1-36.
(8) R. de Litardière, *Rev. Gén. Bot.*, 35, 1923, p. 369-381.
(9) Tagaki Fumi, *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, 4, 1928, p. 665-671.

(*Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise
et Collège Scientifique Universitaire d'Orléans, Loiret.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effets de l'acide gibbérellique sur les embryons du Palmier à huile* (Elæis guineensis *Jacq. Var. Dura*) *en culture* in vitro. Note (*) de Mlle **Jeanne Bouvinet** et M. **Henri Rabéchault**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le Palmier à huile a des graines dormantes dont la germination s'échelonne sur plusieurs années à 25°C. La culture *in vitro* des embryons en présence d'acide gibbérellique provoque leur différenciation à partir du 6e jour; mais la gélose empêche la formation des racines, tandis qu'en milieu liquide agité on peut obtenir 20 à 40 % de plantules racinées.

La germination des graines de Palmier à huile est très lente à 25°C et peut s'échelonner sur plusieurs années [(6), (7)].

L'acide gibbérellique a déjà été utilisé en culture *in vitro* pour l'obtention de jeunes plantes à partir d'embryons issus de croisements léthaux, de graines dormantes ou particulièrement fragiles [(4), (5), (10)].

Il nous a semblé intéressant de voir comment se comportent les embryons de graines de Palmier à huile vis-à-vis de cette substance.

La méthode d'isolement aseptique et de culture des embryons a été décrite précédemment de façon détaillée (9). Précisons cependant que les milieux nutritifs renfermaient : 8 ‰ de gélose (Bacto Agar Difco), 30 ‰ de saccharose, des éléments minéraux selon les proportions de la formule de White (10) ainsi que diverses vitamines (thiamine, pantothénate de calcium) et de l'acide glutamique. Des proportions convenables de solutions mères d'acide gibbérellique étaient ajoutées aux milieux en fonction des concentrations finales désirées et qui s'échelonnaient de 10^{-3} à 10^{-9}. Les milieux distribués dans des tubes 24×160 recouverts de capuchons spéciaux en verre, puis stérilisés à l'autoclave, étaient disposés dans une chambre de culture climatisée à 30°C et 70 % d'hygrométrie. Nous avons également utilisé des milieux liquides de même composition mais sans gélose. Dans ce cas, après stérilisation, les tubes étaient installés dans la même salle, mais sur des clinostats tournant à 4 t/mn pour provoquer une aération convenable, nécessaire à une bonne croissance des embryons. Les stades du développement *in vitro* des embryons ont été décrits précédemment (9).

L'embryon du Palmier à huile ressemble à une petite cheville de 2 mm de long, pesant 1,5 à 2 mg, fichée dans l'albumen corné de la graine. L'extrémité conique blanchâtre constitue le suçoir ou *haustorium* qui puisera les éléments nutritifs nécessaires dans l'albumen au cours de la germination. L'extrémité opposée, de couleur jaune, augmente de diamètre et c'est de part et d'autre de ce renflement terminal qu'apparaîtront la gemmule et la radicule; les embryons dont la gemmule commence à pointer seront désignés ici sous le nom d'embryons « différenciés ».

L'acide gibbérellique, à l'inverse de l'AIA étudié précédemment [9], n'a sensiblement pas d'action sur la croissance de l'haustorium et ne prévient pas son abscission éventuelle.

Action sur le développement de la gemmule. — L'examen du tableau I montre que la gemmule apparaît plus vite dans les cultures exposées à la lumière (2 500 lx) que dans celles à l'obscurité. La gemmule est apparue sur 16 % des embryons dès le 6e jour de culture dans les doses les plus fortes.

TABLEAU I.

Proportion d'embryons (%) ayant donné une gemmule au bout de 6 à 21 jours de culture sur milieu gélosé.

Traitement.	Temps (jours).	Concentrations de Ga. Témoin.	10⁻⁸.	10⁻⁷.	10⁻⁶.	10⁻⁵.	10⁻⁴.
Lumière	6	–	–	–	16	16	16
	9	–	–	–	33	30	16
	12	8	8	25	40	50	33
	21	16	8	25	40	50	40
Obscurité	6	–	–	–	–	8	–
	9	–	–	25	25	25	–
	12	–	–	33	40	25	8
	21	–	8	33	40	33	8

Des répétitions de cette expérience n'ont donné des gemmules qu'au 12e jour de culture, mais ce résultat constitue déjà une amélioration considérable, si l'on pense qu'il faut normalement au moins 100 jours pour qu'une graine germe, levée de dormance comprise. Nous constatons aussi que le nombre d'embryons « différenciés » est plus important à la lumière qu'à l'obscurité.

En milieu liquide agité (tableau II) et pour les mêmes concentrations, le pourcentage de gemmules au 6e jour est encore plus important (jusqu'à 50 %).

TABLEAU II.

Proportion d'embryons (%) ayant donné une gemmule au bout de 6 à 28 jours de culture sur milieu liquide agité à la lumière.

	Témoin.	10⁻⁸.	10⁻⁷.	10⁻⁶.	10⁻⁵.	10⁻⁴.
6 jours	0	5	5	20	50	50
15 »	0	35	45	50	65	60
20 »	13	50	45	60	80	60
28 »	60	75	50	85	80	70

Action sur le développement de la radicule. — La radicule apparaît très rarement sur les milieux gélosés en présence de gibbérelline, tandis que les milieux liquides agités donnent de bien meilleurs résultats (tableau III).

Pour expliquer cette inhibition de la rhizogenèse dans les cultures sur milieux solides, on peut invoquer l'action inhibitrice de la gibbérelline sur le dévelopement des racines, constatée déjà par plusieurs auteurs chez

d'autres végétaux [8], mais en général très peu des témoins forment leur radicule. Il y a donc une influence possible de la gélose (aération).

Sur les plantules, la gibbérelline n'exerce une action nette que sur la partie aérienne. Les jeunes feuilles s'allongent et s'effilent pour les concentrations supérieures à 10^{-6}.

TABLEAU III.

Proportion d'embryons (%) ayant donné une radicule au bout du 2e mois de culture.

	Témoin.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.
Gélosés	2	0	0	0	0	0
Liquides agités (1)	15	5	5	30	20	35
» » (2)	25	16	35	25	41	8

(1) Première expérience.
(2) Deuxième expérience.

La réponse aux divers traitements est d'autant plus hétérogène que les graines sont vieilles et dormantes. Il apparaît donc que l'acide gibbérellique n'a pas d'effet appréciable sur la dormance des embryons de Palmier à huile ou tout au moins que les embryons n'ont pas tous la même sensibilité à l'acide gibbérellique.

En conclusion, l'acide gibbérellique n'a pas d'effets sur les divers processus touchant la croissance et le développement de l'haustorium; il agit sur la vitesse d'apparition de la gemmule qui augmente avec la concentration et en présence de lumière. Il ne stimule pas la rhizogenèse, mais semble l'inhiber légèrement, surtout sur milieu gélosé. Enfin, seules les feuilles des jeunes plantes montrent un allongement excessif en présence des plus fortes concentrations.

La réponse des embryons du Palmier à huile est plus hétérogène en milieu solide qu'en milieu liquide et cette hétérogénéité semble augmenter avec l'âge et la dormance des graines.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) P. BOUHARMONT, *Agricultura*, 7, n° 3, 1959, p. 297-323.
(2) P. W. BRIAN, *Biol. Rev.*, 34, n° 1, 1959, p. 37-89.
(3) P. CHOUARD, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 11, 1960, p. 191.
(4) C. BULARD et J. MONIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2922.
(5) L. S. DURE et W. A. JENSEN, *Plant. Physiol.*, 32, 1957, p. XXXIII.
(6) G. HUSSEY, *Ann. Bot.*, 22, n° 86, 1958, p. 259-284.
(7) G. HUSSEY, *J. W.A.I.F.O.R.* 2, n° 8, 1959, p. 331-354.
(8) M. R. MICHEL-WOLWERTZ et C. SIRONVAL, *Phytochemistry*, 2, n° 2, 1963, p. 183-187.
(9) H. RABÉCHAULT, *Oléagineux*, 17e année, n° 10, 1962, p. 757-764.
(10) J. RAPPAPORT, *Bot. Rev.*, 20, n° 4, 1954, p. 201-225.
(11) A. R. REES, *Nature*, 189, n° 4758, 1961, p. 74-75.
(12) H. B. TUKEY, *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 32, 1934, p. 313-322.

(Croissance et développement des Plantes tropicales, ORSTOM, Bondy, Seine.)

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence d'une modification stable et contagieuse dans les thalles de l'*Ustilago cynodontis *cultivés* in vitro. Note (*) de M. **René Nozeran** et Mme **Simone Chevalier**, transmise par M. Louis Emberger.

En culture *in vitro* les thalles d'*Ustilago cynodontis* se présentent sous deux formes; la forme initiale est constituée d'hyphes allongées; la forme modifiée, d'éléments courts, levuriformes. La forme modifiée apparaît spontanément sur quelques thalles. L'expérimentation montre qu'elle présente la propriété de provoquer, au travers du milieu de culture, la transformation du thalle initial qui acquiert les caractères du thalle modifié.

La culture *in vitro* de l'*Ustilago cynodontis* est facile à réaliser, aussi bien à partir d'une chlamydospore que du mycélium parasitant le *Cynodon dactylon* (*fig.* 1). On réalise des cultures homogènes en prélevant sur le thalle primaire un fragment d'hyphe aussi petit que possible.

Après un temps de culture, sur le milieu utilisé ([1]), on voit apparaître, sur quelques thalles, des modifications locales (*fig.* 2). Ainsi, en général, entre le 15e et le 35e jour de culture à 25°, un peu plus de 2 % des thalles de la souche 4001 peuvent montrer cette transformation.

L'examen microscopique souligne les différences entre le thalle initial et le thalle modifié. Le premier est constitué par des hyphes allongées, cloisonnées et susceptibles de se ramifier, le second comporte seulement des éléments courts, « levuriformes ». Ces derniers, repiqués, donnent naissance à des thalles modifiés.

La première idée qui vient à l'esprit est qu'il s'agit d'une mutation. C'est d'ailleurs comme telles que des transformations, vraisemblablement du même type, ont été décrites chez *Ustilago maydis*.

Cet organisme a, d'ailleurs, été très fréquemment utilisé par des généticiens, et des mutants très nombreux y ont été décrits; Stakman et Christensen ([2]) signalent une lignée ayant donné, à elle seule, 220 mutants spontanés en une année, dans des conditions normales de culture.

Nous savons d'autre part que, chez *U. sphærogena*, divers chercheurs [([3]), ([4])] sont parvenus à provoquer des modifications phénotypiques des hyphes mycéliennes en ajoutant au milieu certains acides aminés déterminés : ainsi l'arginine, l'asparagine et la proline sont responsables de la formation de bâtonnets courts; la glycine détermine l'apparition de longs filaments.

Mais en ce qui concerne la transformation observée chez l'*Ustilago cynodontis*, des faits montrent qu'il ne s'agit, ni d'une mutation au sens courant du terme, ni d'une simple modification phénotypique.

Les observations signalent déjà cette différence. En effet, à partir du moment où la modification locale est apparue, on constate une transformation progressive de tout l'ensemble du thalle sauvage. L'examen microscopique révèle la présence de filaments raccourcis et élargis et finalement levuriformes, en nombre d'autant plus grand que le prélèvement a été fait plus près de la zone transformée. Celle-ci apparaît donc comme un foyer de contagion pour tout le thalle. Ce phénomène rappelle beaucoup ce qui a été observé par Chevaugeon [(5), (6)] chez *Pestalozzia* (1960).

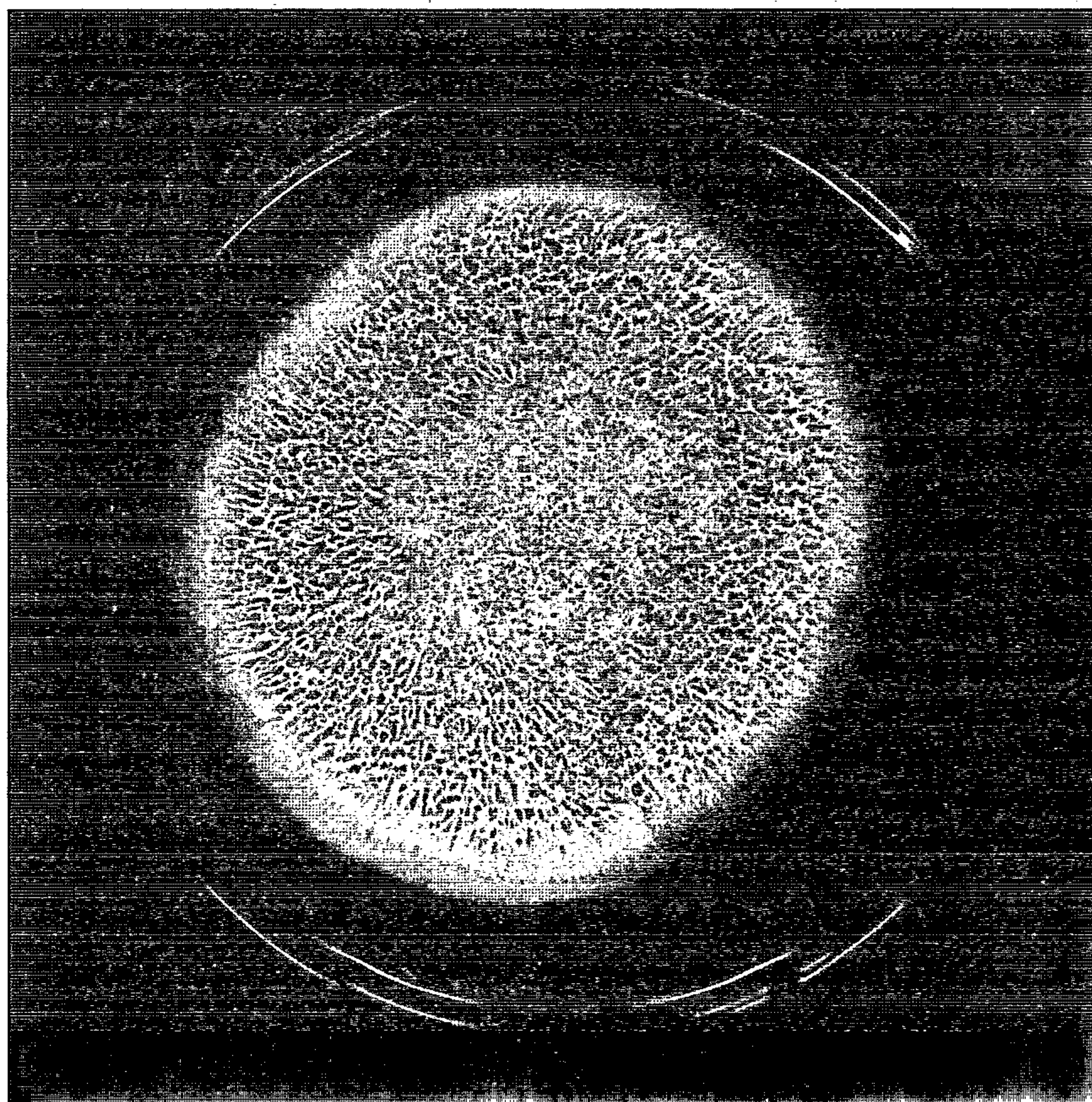


Fig. 1. — *Ustilago cynodontis* : thalle de type initial.

Mais dans le cas de l'*Ustilago cynodontis* l'induction de la modification doit présenter des modalités différentes, liées au fait que les hyphes de ce champignon, au moins dans les conditions où il a été cultivé, ne présentent pas d'anastomoses. La question se posait de savoir si une transmission du phénomène était possible par l'intermédiaire du milieu de culture. Plusieurs expériences montrent qu'il en est bien ainsi.

Par exemple, on recouvre un milieu de culture d'un film de cellophane sur lequel on ensemence un fragment de thalle modifié. Celui-ci se développe à peu près normalement. Lorsqu'il a acquis une taille convenable, on l'enlève en même temps que le film de cellophane. On constate ensuite

qu'il ne se développe rien sur le milieu, ce qui montre que la cellophane n'a pas été traversée par le mycélium. Sur ce même milieu, on ensemence, alors, du mycélium du type initial; le thalle qui en est issu n'est pas du type initial mais tend vers le type modifié, ainsi que le confirme l'examen microscopique.

Le même phénomène peut être observé si l'on cultive simultanément, sur un même milieu de culture, des thalles modifiés et initiaux. Ces derniers

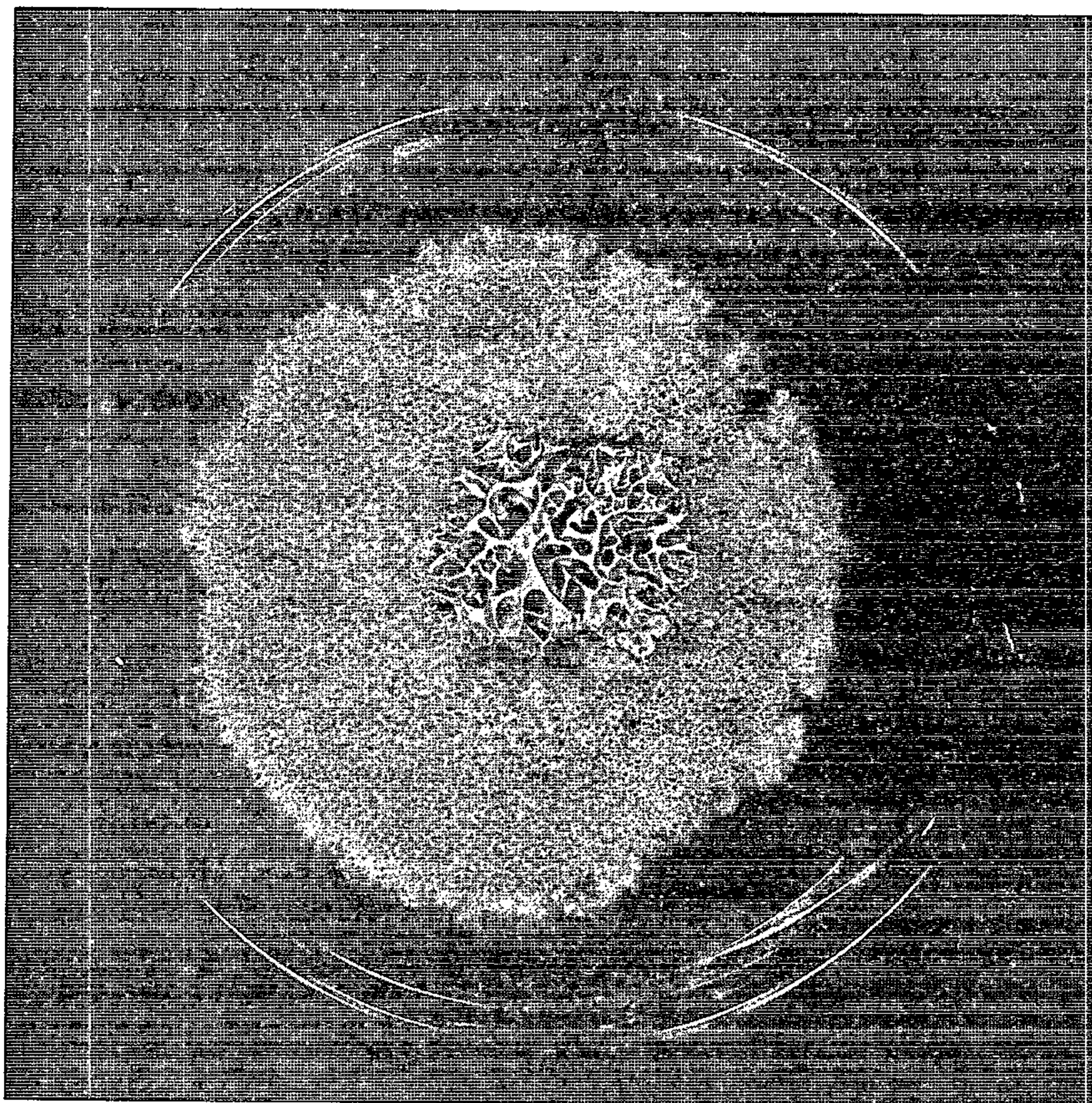


Fig. 2. — *Ustilago cynodontis* : thalle de type initial dans lequel est apparu spontanément la forme modifiée.

perdent rapidement leur caractère spécifique, leur aspect général et leur structure microscopique se rapprochant de ceux du thalle modifié.

Des résultats identiques sont obtenus en ajoutant au milieu de culture du filtrat de milieu liquide dans lequel a été cultivée la forme modifiée.

En résumé, les thalles de l'*Ustilago cynodontis*, parasite du *Cynodon dactylon*, se présentent, en culture *in vitro*, au moins sous deux formes : une forme initiale et une forme modifiée. Cette dernière apparaît spontanément sur quelques thalles. Elle présente la propriété de provoquer à distance, au travers du milieu de culture, la transformation du thalle initial qui acquiert les caractères du thalle modifié.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) Gélose, 20 g/l; glucose, 80 g/l; maltea, 40 g/l; peptone, 10 g/l.

(2) E. C. STAKMAN, J. J. CHRISTENSEN et W. F. HANNA, *Phytopath.*, 19, 1929, p. 106.

(3) E. SPOERL et J. C. PULLMAN, *Amer. J. Bot.*, 46, 1959, p. 651.

(4) E. SPOERL, A. SARACHEK et S. B. SMITH, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 252.

(5) J. CHEVAUGEON et S. DIGBEU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3043.

(6) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1980.

(Laboratoire de Botanique approfondie,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ENTOMOLOGIE. — *Exemple d'espèces cryptiques distinguées par leurs émissions acoustiques* (Teleogryllus commodus *Walk.*, Teleogryllus oceanicus *Le Guillou*, Gryllinæ, *Orthoptères Ensifères*). Note (*) de Mlle **Yveline Leroy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En Australie, deux espèces de Grillons (*Teleogryllus* Chop.), doivent être distinguées, bien qu'elles soient affines et cryptiques :

1° *Teleogryllus commodus* Walk. (diapause embryonnaire; émissions sonores à basses fréquence : 3,5 kHz; rythme du signal d'appel sexuel complexe mais jamais binaire; dents de la râpe stridulatoire assez hautes : 0,022 mm et peu nombreuses : 171).

2° *Teleogryllus oceanicus* Le Guillou (développement direct de l'œuf; émissions sonores à 4,8 kHz; rythme du signal d'appel sexuel en partie binaire; dents de la râpe de stridulation basses : 0,015 mm et nombreuses : 245). Ces espèces sont vicariantes : *T. commodus* se répartit au Sud du 25e parallèle environ, *T. oceanicus*, non seulement dans la zone tropicale et équatoriale de l'Australie, mais aussi dans la plupart des îles du Pacifique.

Sept souches de Grillons d'Australie sont étudiées. Elles proviennent de quatre États différents situés dans les parties Est et Sud du continent australien (tableau I).

TABLEAU I.

	Souche						
	n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.	n° 5.	n° 6.	n° 7.
Latitude.......	37°	37°	(Adelaïde) 35°	(Canberra) 35°	27°	(Ayr) 20°	17°
État...........	Victoria	Victoria	Australie méridionale	Nouvelle-Galles du Sud	Queensland	Queensland	Queensland
Type..........			Méridional			Septentrional	

Ces Grillons, très semblables entre eux en première approximation, diffèrent par quelques aspects de leur cycle biologique et leur éthologie. Une étude comparative de ces diverses souches porte sur la morphologie, le cycle biologique, les affinités génétiques, les émissions sonores et l'appareil élytral.

MORPHOLOGIE GÉNÉRALE. — Cousin, par l'analyse biométrique et statistique des dimensions des grillons (tête, thorax, élytres, ailes, pattes, oviscapte) considère qu'il n'y a pas de différences morphologiques essentielles entre ces diverses souches (à paraître). Les pièces copulatrices des mâles sont très semblables.

Cycle biologique. — Selon les souches, le développement des œufs est direct ou passe par un arrêt de développement.

1° Souches 6 et 7 : développement embryonnaire direct;

2° Souches 1, 2, 3, 4 et 5 : diapause de l'œuf. Cette diapause est normale pour les souches 1, 2 et 3, faible pour 5, quant à la diapause de la souche n° 4 (Canberra), normale dans la nature, elle s'est progressivement atténuée dans les conditions d'élevage au laboratoire (Cousin « 1 »).

L'étude des affinités génétiques d'une part, l'analyse des signaux sonores et appareils de stridulation d'autre part, incitent à distinguer deux entités spécifiques parmi ces sept souches (1 à 5 et 6 et 7), malgré leur uniformité morphologique.

Bilan des croisements. — Les Grillons d'origine géographique différente sont croisés entre eux. Deux types de résultats sont enregistrés :

1° Hybridations faciles, générations abondantes en F 1, F 2 ou rétrocroisements : cas des croisements entre les souches 1, 2, 3, 4 et 5 d'une part, et les souches 6 et 7 d'autre part.

2° Croisements donnant une F 1 abondante mais des rétrocroisements et F 2 difficiles : cas des hybridations entre les souches 1, 3, 4 et 6.

Aucune barrière génétique n'existe donc entre les souches 1, 2, 3, 4, 5 et ce, quelle que soit l'intensité de la diapause. Les souches 6 et 7 se croisent aussi aisément entre elles. Mais les affinités génétiques s'avèrent réduites entre les Grillons dont les cycles biologiques diffèrent.

Émissions sonores. — D'après l'analyse des émissions sonores des Grillons mâles adultes, deux types de stridulation sont à distinguer. Seules les différences les plus caractéristiques sont rappelées ici :

1° Fréquence basse des émissions d'appel, de cour et de rivalité : 3,5 kHz; rythme complexe mais jamais binaire du signal d'appel sexuel. Ces caractères se retrouvent dans les souches 1, 2, 3, 4 et 5.

2° Fréquence des émissions vers 4,8 kHz; rythme en partie binaire du signal d'appel sexuel. Ces résultats correspondent aux souches 6 et 7.

Appareils de stridulation. — Les élytres qui constituent les appareils de stridulation des mâles diffèrent. Plusieurs caractères permettent de distinguer les deux types d'appareils stridulatoires (dimension, espacement et nombre des dents de la râpe de stridulation).

Dimension des dents. — Les dents de la râpe sont constituées d'un corps central et de prolongements latéraux. Les dents sont mesurées au niveau du départ de la première oblique. Les proportions des corps centraux varient spécifiquement. Dans l'étude présente, le rapport hauteur/largeur s'avère un bon caractère de diagnose (tableau II). Plus la dent est basse, plus ce rapport est numériquement faible.

La différence est significative avec une probabilité de 99 %. Les dents de la râpe de stridulation des souches 6 et 7 sont plus basses que les autres.

Espacements des dents. — Un exemple de la répartition des dents estdonné à titre indicatif. Chaque nombre correspond au nombre de dents alignées dans chaque intervalle de 0,35 mm à partir de l'extrémité externe de la râpe.

— Type méridional : 186 dents réparties sur une râpe de 4,1 mm : 33, 22, 19, 17, 15, 14, 14, 13, 13, 14 et 13 (+ 16 dents réduites).

— Type septentrional : 238 dents pour une râpe de 3,17 mm : 39, 34, 26, 25, 23, 21, 20, 19 et 18 (+ 13 dents réduites).

Nombre de dents de la râpe. — Les dents des râpes de stridulation sont dénombrées. Les résultats sont comparés. Les intervalles de sécurité ne se recoupent pas. La comparaison des moyennes montre que la différence est hautement significative (tableau II).

TABLEAU II.

	Hauteur/Largeur du corps central.		Nombre de dents de la râpe.	
	Type méridional.	Type septentrional.	Type méridional.	Type septentrional.
Effectif	32	30	30	30
Moyenne arithmétique	0,525	0,330	171,16	245,3
Intervalle de sécurité de la moyenne	0,492-0,558	0,296-0,364	165,8-176,47	239,5-251
Valeurs extrêmes	0,410-0,667	0,244-0,560	147-201	225-278
Valeurs extrêmes rapportées à la moyenne (%)	78,1-127,0	73,9-169,7	85,9-117,4	91,7-113,3
Variance	0,004 003	0,003 767	95	114,27
Écart-type	0,063 269	0,061 376	9,74	10,6
Intervalle de sécurité de l'écart-type	0,039 542-0,086 996	0,037 604-0,085 148	5,97-13,51	6,50-14,70

DISCUSSION. — De l'ensemble de ces résultats, il ressort que deux entités spécifiques doivent être reconnues parmi les sept souches australiennes.

Première espèce (souches 1, 2, 3, 4 et 5) : diapause embryonnaire, répartition méridionale (au-delà du 25e parallèle environ), caractères élytraux et sonores bien différenciés. La diapause de cette espèce a été étudiée par Browning (1952-1953), Hogan (1960-1962), Cousin « 1 », Bigelow et Cochaux « 4 ».

Diverses appellations lui correspondent : *Gryllulus servillei* » Saussure, *Gryllulus commodus* Walker et *Teleogryllus commodus* Walker, la dernière en date.

Seconde espèce (souches 6 et 7) : aucune diapause, répartition septentrionale (au Nord du 25e parallèle environ), caractères sonores et élytraux bien différents de ceux de *T. commodus* Walk. Cette seconde entité corres-

pond probablement à la souche de Ingham (Queensland) étudiée par Bigelow et Cochaux « 4 » et Cochaux « 5 », que ces auteurs ne déterminent pas. Or, une étude comparative (*cf.* tableau III) avec une souche de Tahiti (Polynésie française) permet de rapprocher les Grillons du Queensland septentrional de l'espèce *Teleogryllus oceanicus* Le Guillou, très répandue dans les îles équatoriales et tropicales du Pacifique.

TABLEAU III.

	Diapause embryonnaire.	Fréquence des stridulations (kHz).	Rythme de l'appel sexuel.	Nombre de dents de la râpe.
Queensland...........	0	3,9-3,3	Binaire	245,3 ± 6
Tahiti................	0	3,9-5,3	»	243,5 ± 8

Les Grillons de ces deux localités éloignées de plus de 3 000 km sont féconds entre eux. De plus, les hybridations entre les grillons de Tahiti et *T. commodus* donnent des résultats tout à fait comparables à celles tentées entre les souches de la Nouvelle-Galles du Sud et de Victoria avec celles du Queensland septentrional (F 1 abondante dans les deux sens, rétrocroisements et F 2 difficiles) (Leroy « 2 »-« 3 »).

CONCLUSION. — Huit souches de Grillons (sept d'Australie et une de Polynésie française) morphologiquement très semblables, s'avèrent appartenir à deux entités spécifiques différentes comme en témoignent leurs affinités génétiques limitées. Ces espèces peuvent être distinguées par plusieurs caractères. Ces caractères constituent des facteurs d'isolement de trois ordres : isolement géographique (aires de répartition septentrionale ou méridionale), isolement dans le temps (décalage des cycles biologiques plus ou moins rapides), isolement éthologique (divergence des signaux acoustiques défavorisant le rapprochement interspécifique des sexes). Ces caractères, causes ou conséquences d'un début de spéciation ne peuvent qu'avantager, donc qu'accentuer l'évolution indépendante de ces entités en facilitant le maintien de leur intégrité réciproque.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) G. COUSIN, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 15, 1961, p. 155.
(2) Y. LEROY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2706.
(3) Y. LEROY, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 892.
(4) R. S. BIGELOW et P. S. A. COCHAUX, *Aust. J. Zool.*, 10, n° 3, 1962, p. 360.
(5) P. S. A. COCHAUX, *Can. J. Zool.*, 43, 1965, p. 105.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A.,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

PARASITOLOGIE. — Gryllus domesticus, *vecteur possible d'*Hymenolepis nana *variété* fraterna. Note (*) de M. **Raymond Cavier** et Mme **Nicole Léger**, présentée par M. René Fabre.

Les auteurs ont obtenu, au laboratoire, des grillons infestés par des cysticercoïdes d'*Hymenolepis nana*. Étant donnée leur écologie, ces insectes leur semblent pouvoir jouer, dans la nature, le rôle d'hôtes vecteurs vis-à-vis des rongeurs domestiques qui hébergent le parasite à l'état adulte.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que *Periplaneta americana*, non infestable par des œufs d'*Hymenolepis nana* variété *fraterna* administrés par la voie buccale, pouvait être parasité expérimentalement par l'introduction directe dans la cavité générale, d'embryons éclos *in vitro*.

Poursuivant nos recherches, nous avons entrepris l'exploration systématique d'un certain nombre d'insectes. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier l'infestation expérimentale de *Gryllus domesticus*. Dans un premier temps, nous avons tenté de parasiter ces insectes par voie intracavitaire suivant la technique déjà décrite pour *Periplaneta americana*. Sur huit insectes ainsi traités nous avons eu quatre survivants tous parasités.

Dans un second temps, nous avons essayé l'infestation par la voie buccale suivant la technique de Schiller [2] :

Les grillons sont maintenus à jeun durant 24 h.

Les exemplaires adultes d'*Hymenolepis nana* sont obtenus par autopsie de souris parasitées et ouverture des dernières portions du grêle dans une boîte de Petri contenant de l'eau.

Les parasites sont prélevés à l'aide d'une pince et mis dans un petit cristallisoir contenant 1 à 2 ml d'eau du robinet. On abandonne le tout durant une nuit au réfrigérateur à + 4°C. Les fragments de cestodes sont alors versés sur des morceaux de papier filtre qu'on introduit dans la cage où se trouvent les grillons. Ces insectes sont maintenus à l'étuve à 30°C, pendant toute la durée de l'expérience. Au bout de 24 h on leur donne de la nourriture (blé germé). Les contrôles ont été effectués, 7 jours après le repas infestant, par dissection dans une boite de Pétri contenant du sérum physiologique et examen à la loupe binoculaire.

Sur les huit grillons ainsi traités, quatre étaient parasités et abritaient respectivement : 5, 5, 7, et 150 cysticercoïdes.

Ceux-ci étaient bien développés et nous ont même semblé nettement plus avancés que ceux du même âge obtenus chez le *Tenebrio molitor*, hôte intermédiaire habituel du parasite.

C'est à notre connaissance la première fois qu'on signale la présence de cysticercoïdes d'*Hymenolepis nana* variété *fraterna* chez *Gryllus domesticus*. Étant donnés leurs caractères écologiques qui entraînent des contacts fréquents avec les rongeurs domestiques, hôtes définitifs du Cestode, ces insectes nous semblent pouvoir jouer dans la nature, le rôle d'hôte vecteur du parasite.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4078.
(2) E. L. SCHILLER, *Exp. Parasitol.*, 8, 1959, p. 91-118.

(*Chaire de Parasitologie, Faculté de Pharmacie*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CYTOLOGIE. — *Dissociation, autonomie et réorganisation des pôles dans les mitoses de segmentation intoxiquées par le dioxyde de sélénium.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

La transformation des pôles du fuseau par une inhibition modérée crée des « complexes fusoriaux pluripolaires » ou « pseudofuseaux », remplaçant les pôles normaux. Une action plus faible fait apparaître des pôles creux, où le « pôle principal » tend à prédominer et même à se libérer des pôles secondaires. Mais il ne se forme pas de mitoses pluripolaires équilibrées typiques, comme dans l'action interrompue du phényluréthane.

L'action du dioxyde de sélénium à M/100 sur les mitoses de segmentation de l'œuf de *Pleurodeles waltlii* Michah., se manifeste, après 1 h, par une atteinte des chromosomes (collage, gélatinisation, incapacité de transformation en caryomères), associée à des anomalies de l'appareil achromatique, dont la plus caractéristique est la formation de « *pseudofuseaux* » *polaires*, remplaçant les pôles normaux.

Annoncés dès la prophase par l'apparition de deux fuseaux angulés (*fig.* 1) et à la prémétaphase par un étalement transversal du matériel qui constitue normalement la centrosphère, avec densification en forme de coupe convexe vers l'équateur (*fig.* 2), ces « pseudofuseaux » se matérialisent à la métaphase dans les régions polaires, sous forme de deux systèmes fibrillaires, qui apparaissent, sur une coupe axiale, parallèles entre eux et perpendiculaires (*fig.* 3) ou légèrement obliques (*fig.* 5) aux fibres persistantes du fuseau primitif. *Ils n'attirent pas à eux les chromosomes*, immobiles à l'équateur de la mitose originelle (*fig.* 3) et qui restent reliés à leurs fibres propres par leur centromère (*fig.* 6). En vue polaire ou légèrement oblique, ils apparaissent sous la forme de masses fibrillaires aplaties polygonales (souvent penta- ou hexagonales), dans lesquelles les fibres sont tendues entre des pôles néoformés, mais dont le centre est toujours occupé par un *pôle principal* plus ou moins reconnaissable (*fig.* 4). Il s'agit donc de deux *nouveaux complexes fusoriaux pluripolaires*, organisés à la place des pôles normaux et nettement APS-positifs, comme sont les pôles du fuseau normal.

L'évolution qui se produit à la fin de la métaphase peut être qualifiée d'anaphase, en considérant seulement l'appareil achromatique : si l'on compare les effets d'une solution à M/100 pendant 45 mn (*fig.* 6) et celle de M/200 pendant 1 h (*fig.* 7), on constate que cette « anaphase achromatique » est plus facile dans le second cas et que la tige du fuseau s'allonge, tandis que les pôles commencent à se dissocier en se subdivisant. Mais les chromosomes restent le plus souvent équatoriaux et suivent difficilement le mouvement (il n'y a donc pas en général d' « anaphase chromatique »), tandis que le pôle principal tend à prendre de l'importance et à se libérer du complexe fusorial polaire (*fig.* 7 *en haut*). La tendance

à l'autonomie des pôles secondaires s'accentue progressivement dans l'action de M/100 pendant 1 h (comparer les figures 8, 9 et 10) : chaque pôle secondaire pousse vers l'extérieur, comme pour se libérer du complexe fusorial polaire. Les chromosomes fortement altérés de la figure 9 ne peuvent pas suivre (M/100, 1 h), tandis que ceux, moins atteints, de la figure 11 (M/100, 45 mn) montent vers les pôles avec quelque retard. Parfois les pseudofuseaux finissent par se confondre avec le fuseau primitif en s'inclinant sur lui. Diverses liaisons fibrillaires, soit directement entre les deux pôles primitifs, soit entre pôles primitifs et secondaires sont possibles, avec ou sans relations directes des fibres avec les chromosomes.

Le faible développement des fibres astériennes est une règle générale : le matériel fibrillaire ne peut pas servir à construire des asters et reste réduit, comme pendant la période de formation du fuseau normal (« fibrillogenèse interne »). Ce matériel est sans nul doute diminué en quantité, — et c'est ce qui favorise la multiplication accélérée des centres cellulaires ([1]) —, mais cela ne semble pas être suffisant pour expliquer la faible expansion des asters. Comme il est évident que les lésions des chromosomes précèdent celles de l'appareil achromatique, nous pensons que *leur transformation télophasique en caryomères est, d'une façon quelconque, nécessaire au fonctionnement normal de la « fibrillogenèse externe »* ([2]), au cours de laquelle les asters se construisent normalement.

La formation des « pseudofuseaux » ou « complexes fusoriaux pluripolaires » est donc le fait d'une réorganisation spéciale du matériel fibrillaire autour de centrioles subdivisés. Ceux-ci n'arrivent pas, comme dans le cas de l'action rapidement interrompue du phényluréthane saturé ([1]), à devenir tous égaux entre eux pour former une mitose pluripolaire unitaire et équilibrée. Or la différence entre ces deux actions réside précisément dans le fait que le phényluréthane, dans ces conditions, n'a pas le temps d'altérer les chromosomes et d'empêcher leur transformation en caryomères.

Cette contre-épreuve renforce l'interprétation donnée ci-dessus sur le rôle de la transformation télophasique dans la formation des asters. Elle permet d'autre part d'expliquer que le matériel fibrillaire persistant s'organise obligatoirement en pseudofuseaux *quand les asters ne se forment pas, ou mal, à condition bien entendu que les centres cellulaires restent suffisamment actifs.*

EXPLICATION DES FIGURES.

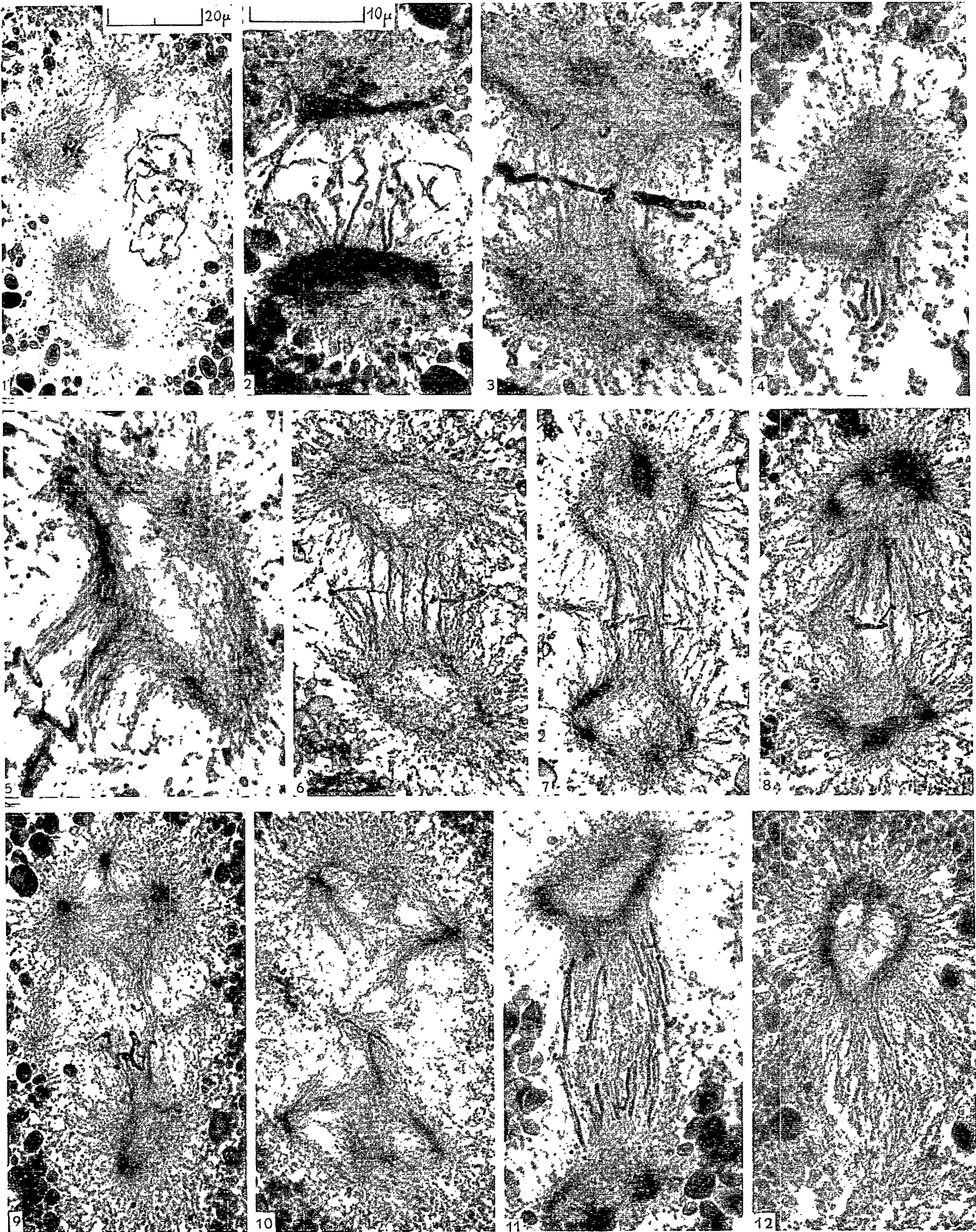
Fig. 1, 4, 8, 9 et 10 : Concentration M/100, 1 h.

Fig. 2 : M/100, 30 mn.

Fig. 3, 5, 6 et 11 : M/100, 45 mn.

Fig. 7 et 12 : M/200, 1 h.

La figure 1, comme les figures 6 à 12, sont à la même échelle, les figures 2 à 5, plus grossies, sont à la même échelle.


20µ
10µ
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

En comparant la figure 11 (M/100, 45 mn) et la figure 12 (M/200, 1 h) avec la figure 3 par exemple, on voit que, par rapport à l'action prise comme type, une action légèrement affaiblie, soit en raison de la résistance particulière de la ponte étudiée, soit en raison de la concentration plus faible, correspond à un raccourcissement transversal des pseudofuseaux, à un allongement plus marqué du fuseau primitif et à une anaphase plus facile (la figure 3, provient d'une ponte plus sensible que celle dont est tirée la figure 11).

Mais la concentration à M/200 montre, en outre, un pôle d'aspect plus dense à la périphérie (« pôle creux ») et ce type d'anomalie est caractéristique des actions faibles. On y retrouve enfin une indication atténuée de la persistance du pôle principal, tandis que les pôles secondaires sont à peine visibles.

A mesure qu'on diminue l'importance du facteur d'inhibition, on passe donc des complexes fusoriaux pluripolaires typiques, dans lesquels les pôles, relativement égaux *dans chaque groupe*, se distinguent bien (tout en restant reliés par des fibres et en continuant à se repousser mutuellement) à des complexes fibrillaires plus réduits et moins polarisés, mais où le pôle principal tend à prendre d'autant plus d'importance que les pôles secondaires sont plus faibles; ce faisant, il tend à se séparer de l'ensemble fuseau-pôles secondaires.

L'affaiblissement de l'activité polaire par le dioxyde de sélénium ne favorise donc l'activité des pôles secondaires que si ces derniers concurrencent suffisamment le pôle principal. Des images variées et très nuancées servent de transition entre les « pseudofuseaux », les « pôles creux » et les cas où le pôle principal se sépare complètement d'un fuseau plus ou moins anormal.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) P. Sentein, *Chromosoma*, 13, 1962, p. 67.
(2) P. Sentein, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 709.

(Laboratoire de Biologie, Faculté de Médecine, 2, rue de l'Ecole de Médecine, Montpellier, Hérault.)

CYTOLOGIE. — *Schéma du spermatozoïde dévaginé de* Homarus vulgaris (*Décapode Macroure*). Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le schéma général du spermatozoïde des Décapodes ([1]) prend sa pleine signification après l'étude d'un phénomène propre à ce gamète : la dévagination Bloch ([2]) montre que, soit sous l'influence du gamète femelle, soit par un artifice expérimental, le sperme aboutit à la même forme définitive et irréversible qui exprime ses facultés fécondatrices.

Ici, nous ne donnons de notre étude sur les culots des spermatozoïdes dévaginés expérimentalement, que le schéma du stade final chez *Homarus vulgaris* (les formes de passage et les autres cas seront traités dans un Mémoire plus étendu). Le facteur déterminant de la dévagination repose sur une chute de la pression osmotique du milieu ambiant, qui provoque un gonflement des structures par prise d'eau. La vésicule acrosomique, comportant une phase mucoïde, est soumise à une telle augmentation de volume, qu'elle développe une pression nécessaire et suffisante à l'ouverture du sphincter operculaire. Il s'ensuit un retournement complet de la vésicule, en raison : de la structure intime de l'opercule, de la rigidité de la membrane vésiculaire interne et de l'élasticité de la paroi du canal central. Le résultat obtenu est comparable à celui d'un gant retourné, le pôle operculaire étant placé à la base du doigt.

Le spermatozoïde s'accroche au futur œuf par ses épines et entre en contact avec lui par son sphincter operculaire. Cet anneau sphinctérien, constitué d'un liséré osmiophile et de fibres serrées parallèles entre elles, s'ouvre, bascule, et amorce le mouvement de retournement de la vésicule. La paroi du canal central, constituée également de fibres parallèles entre elles (mais d'aspect différent) et perpendiculaires à l'axe du spermatozoïde, suit le chemin de l'opercule; elle subit donc, une distension qui entraîne une modification de sa structure. A la fin de la dévagination, l'enveloppe la plus externe du spermatozoïde se trouve être cette paroi du

Explication des Planches.

Planche I.

Section oblique qui passe au-dessus l'organe percuteur et au-dessous du sphincter operculaire. (G × 17 000.)

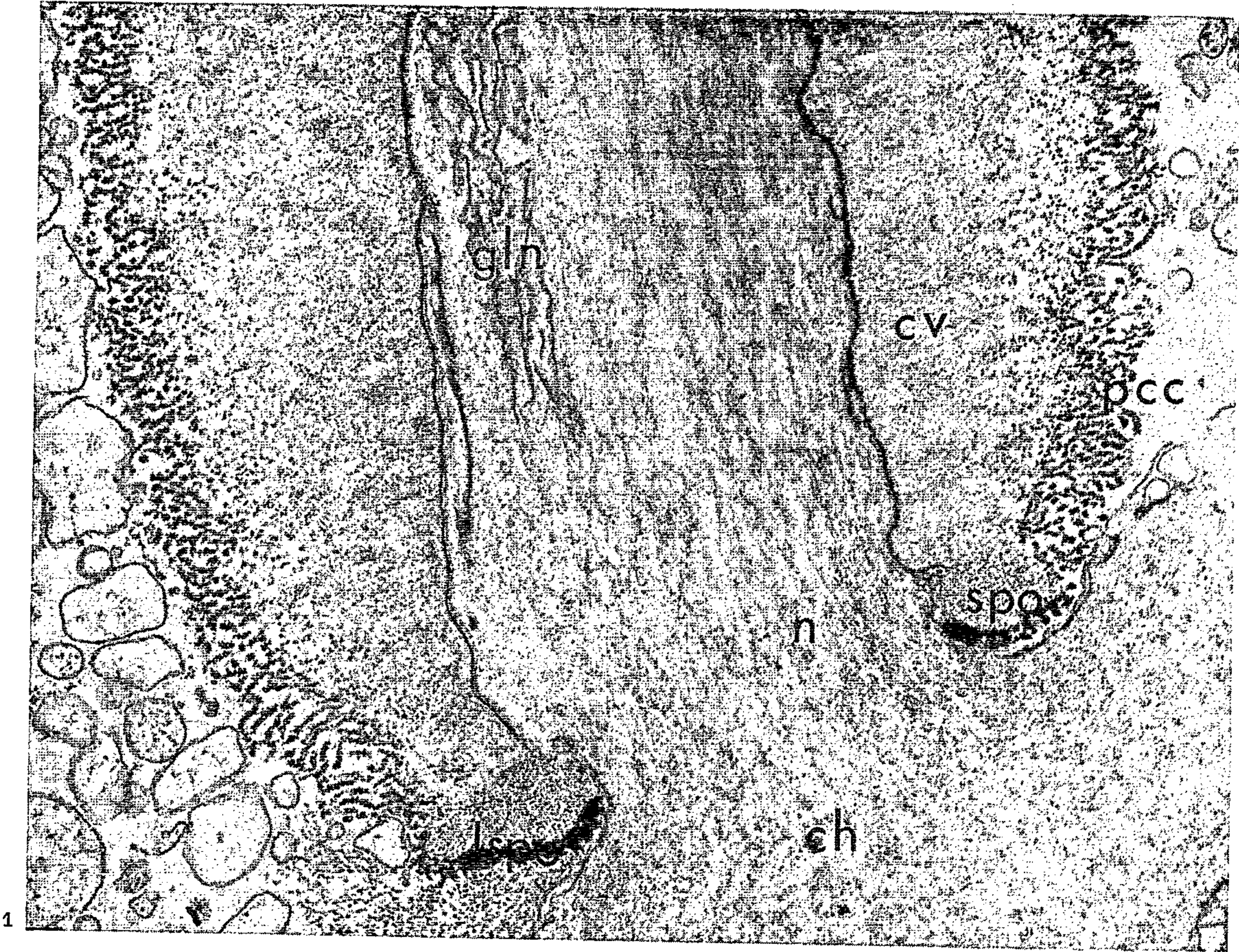
Planche II.

Fig. 1. — Section longitudinale de la partie postérieure du spermatozoïde en stade préterminal de la dévagination. (G × 19 000.)

Fig. 2. — Diplosome centriolaire à la base de l'organe percuteur coupé obliquement. (G × 43 000.)

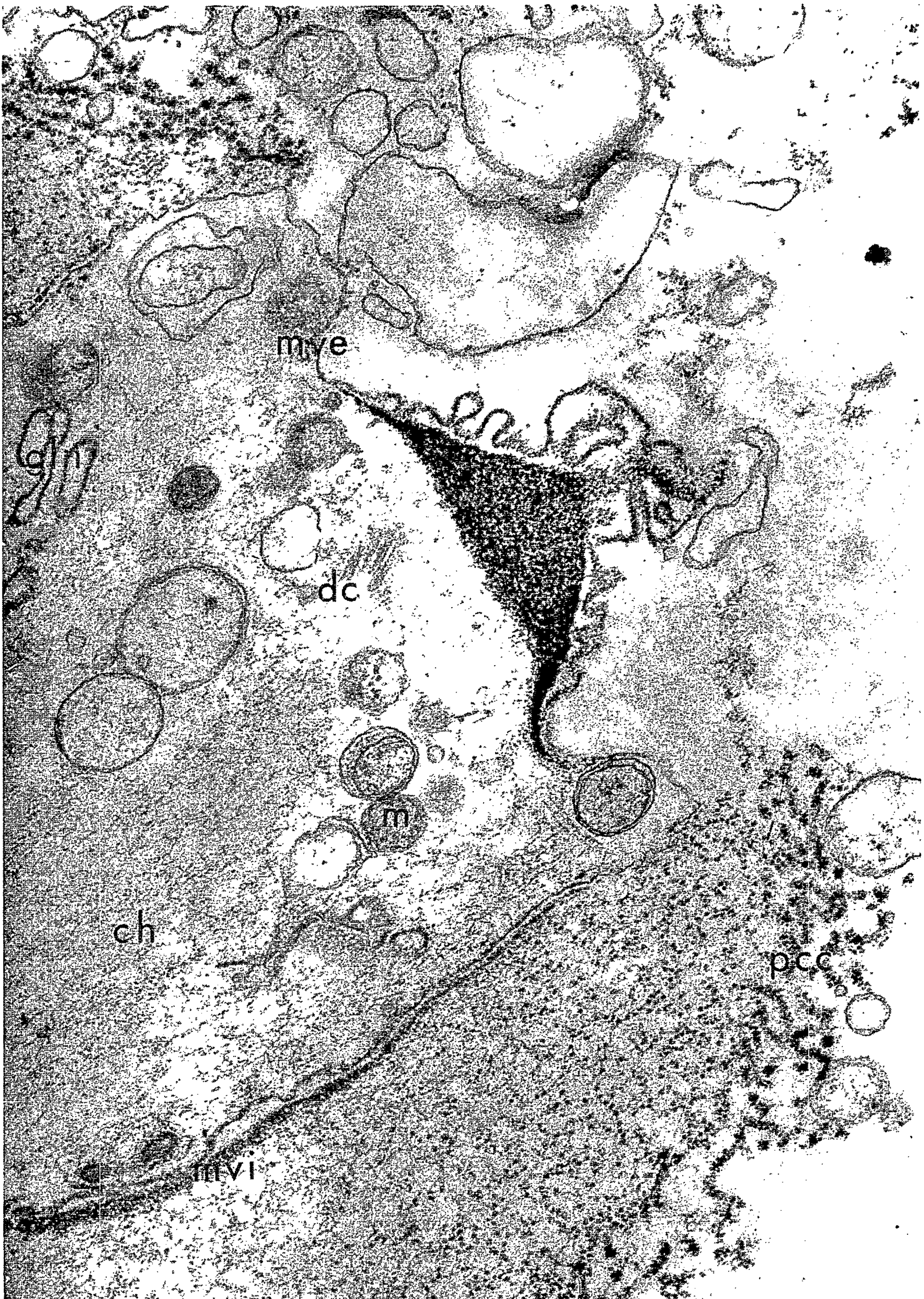

rmc
pc
ptc
mve
cv
ch

1



2




mye
gm
dc
m
ch
pcc
mvi


mve
op
pcc
mvi
m
ch
n

Planche III.

Section légèrement oblique de la partie antérieure du spermatozoïde dévaginé. (G × 40 000.)

Planche IV.

Position de l'organe percuteur à la fin de la dévagination. (G × 48 000.)

canal central (devenu lui-même inexistant) : enchevêtrement de digitations nombreuses, chacune d'elles formée d'une fibre sombre (près de 300 Å d'épaisseur) à structure hélicoïdale. Cette enveloppe est intéressante en fonction de son élasticité et de son adhérence à l'ovocyte au cours de la dévagination.

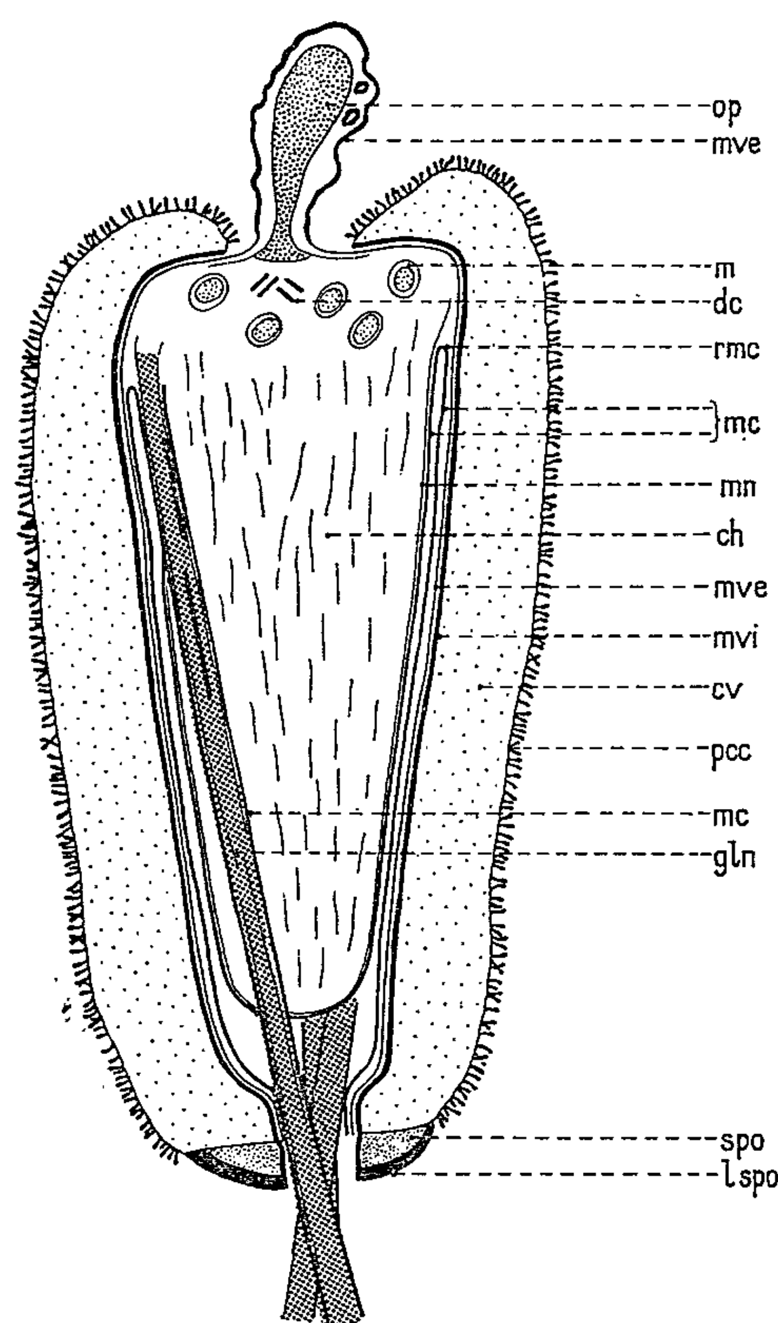


Schéma du spermatozoïde dévaginé de *Homarus vulgaris*, en section longitudinale.

ch, chromatine; *cv*, contenu vésiculaire; *dc*, diplosome centriolaire; *e*, épine ou complexe NCT; *gln*, gaine constituée de lames provenant de la membrane nucléaire; *lspo*, liséré osmiophile du sphincter operculaire; *m*, mitochondrie; *mn*, membrane nucléaire; *mve*, membrane vésiculaire externe; *mvi*, membrane vésiculaire interne; *op*, organe percuteur; *ppc*, paroi du canal central; *rmc*, repli de la membrane cytoplasmique; *spo*, sphincter operculaire.

Avant que l'organe percuteur, court chez le Homard, ne soit dégagé, l'anneau operculaire doit vaincre un « butoir » qui correspond à un rebord dû à une dilatation plus forte de la partie basale de la vésicule. La levée de ce dernier obstacle, entraîne la dévagination complète, c'est-à-dire le

dégagement de l'organe percuteur qui pointe à l'avant du gamète, l'enveloppement complet du collier et du noyau par la vésicule retournée, le rabattement des épines en position paraaxiale, l'emplacement « en queue » de l'opercule.

La dévagination est un phénomène passif qui impliquerait même un recul du sperme, sans l'intervention des épines et de la paroi du canal central. En fait, grâce à elle, l'organe percuteur (dérivé centriolaire) peut pénétrer, tel un fer de lance, dans le futur œuf. Il est toujours recouvert de la membrane vésiculaire externe qui s'était différenciée en cape épaisse à son niveau. Sa structure osmiophile, contrairement au cas général, est simplement granuleuse (*pl.* III et IV). A sa base, le diplosome centriolaire est persistant. Nous sommes maintenant en mesure d'affirmer la présence d'un centriole, sous forme d'un diplosome à la base du percuteur, chez les spermatozoïdes aflagellés des Décapodes, sauf chez l'Écrevisse [(3), (4)], où la dégénére scence centriolaire va de pair avec l'absence de son dérivé. Autour du diplosome, les mitochondries sphériques, sans crêtes, présentent une matrice granuleuse. Les épines, décelables par leurs gaines, longent le noyau gonflé, étiré et fort peu osmiophile. Les fibrilles du fin réseau de chromatine (chromosomes) tendent à s'ordonner dans la direction de la progression du sperme.

Les éléments fondamentaux d'un spermatozoïde flagellé se retrouvent à peu près : vésicule acrosomique, centriole et organite dérivé, pseudonebenkern, noyau. La particularité fondamentale tient à une différence dans les plans de l'organisation : chez les Décapodes, le diplosome se situe entre l'acrosome et le noyau. L'architecture et l'ultrastructure du gamète vésiculaire semblent être étroitement liées à l'accomplissement de la fécondation.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5093.
(2) F. Bloch, *Travaux Stat. Zool.*, Wimereux, 12, 1935, p. 185.
(3) M. J. Moses, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 10, n° 3, 1961, p. 301.
(4) G. Yasuzumi, G. I. Kaye, G. D. Pappas, H. Yamamoto et I. Tsubo, *Z. Zellforsch. mikr. Anat.*, 53, 1961, p. 141.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la double asymétrie du blastoderme non incubé de l'œuf de Cane.* Note (*) de M. **Noël Fargeix**, présentée par M. Étienne Wolff.

La répartition numérique des cellules germinales entre deux embryons jumeaux parallèles, obtenus par fissuration médiane du blastoderme, est comparable à celle observée entre les ébauches gonadiques droite et gauche d'embryons normaux. Le pourcentage de cellules germinales contenues dans chaque embryon serait caractéristique du sexe génétique.

La fissuration du blastoderme selon la technique de Et. Wolff et H. Lutz ([1]) permet d'obtenir la gémellité expérimentale chez les Oiseaux. Lorsque cette fissuration est faite suivant l'axe présumé du futur embryon, chaque moitié se développe, il est ainsi possible d'obtenir deux embryons sensiblement parallèles [H. Lutz ([2])]. Des dénombrements de cellules germinales au niveau des crêtes génitales de tels embryons, effectués après 6 jours d'incubation, ont montré que l'embryon issu de la moitié gauche du blastoderme renferme plus de cellules germinales que l'embryon développé à partir de la moitié droite [N. Fargeix ([3])]. Nous avons alors remarqué que cette répartition asymétrique des cellules germinales n'était pas sans rappeler celle observée entre les ébauches gonadiques droites et gauches d'embryons normaux. En effet, lors de ces premiers dénombrements, portant sur 10 couples, nous avons constaté que l'embryon droit ne renfermait que 40 % des cellules germinales. Cependant, pour certains couples, cette asymétrie paraissait plus faible. Nous avons donc poursuivi ces dénombrements afin d'étudier avec plus de détails la distribution de ces pourcentages.

Comme dans nos précédentes recherches, le blastoderme non incubé de l'œuf de Cane est fissuré en son centre suivant l'axe présumé du futur embryon. Le développement est arrêté après 6 jours d'incubation à 38,5°C. Les embryons sont coupés à 10 μ d'épaisseur et les cellules germinales dénombrées au niveau des crêtes génitales.

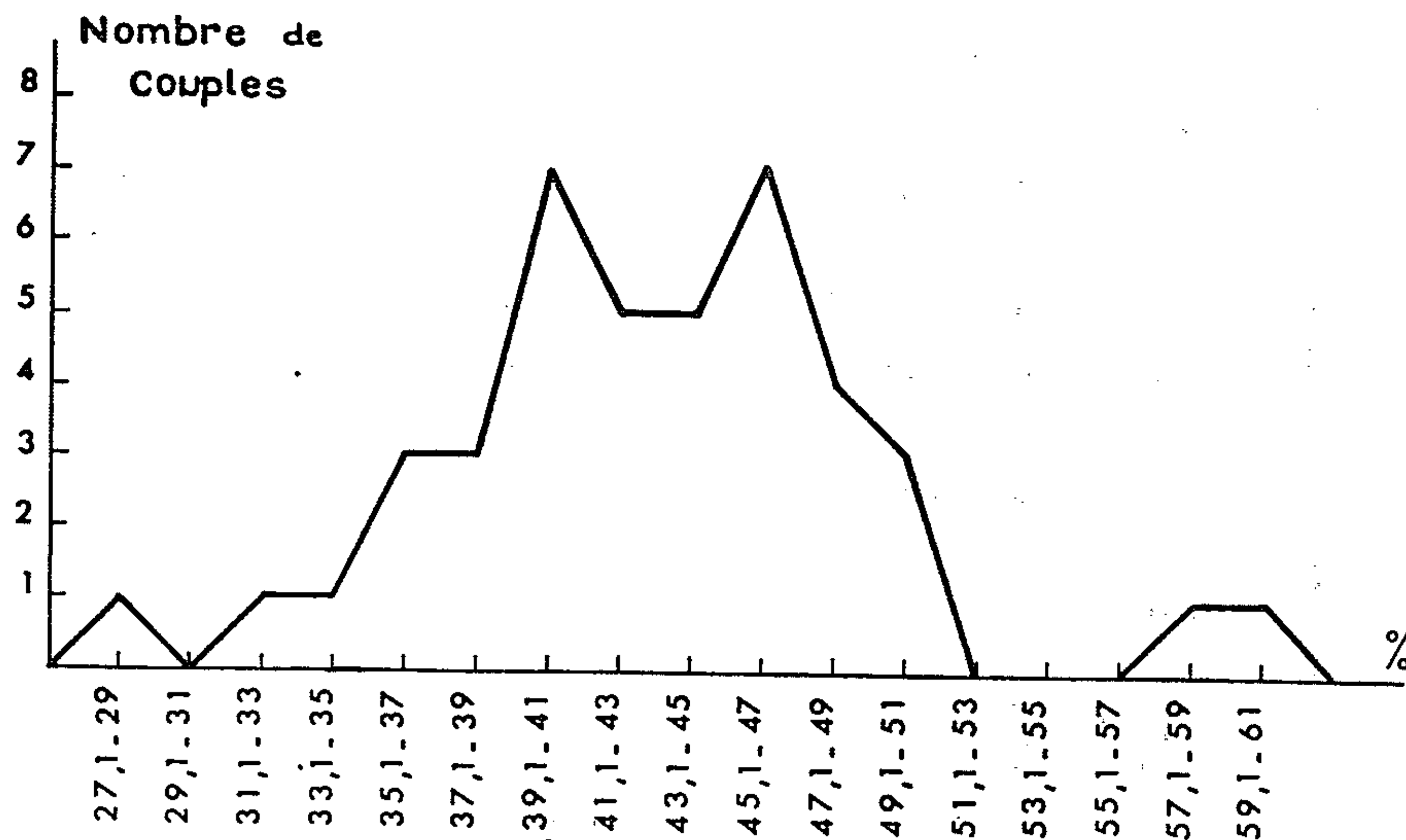
Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié 42 couples d'embryons ayant atteint les stades 17 à 18 de H. U. Koecke ([4]).

Nous trouvons dans chaque embryon, droit et gauche une distribution asymétrique des cellules germinales en faveur de l'ébauche gonadique gauche comme c'est le cas dans un embryon normal.

Nous avons d'autre part étudié la répartition des cellules germinales entre les deux embryons d'un même couple. Dans 38 couples sur 42, l'embryon gauche renferme plus de cellules germinales que l'embryon droit. La répartition asymétrique des cellules germinales en faveur des embryons gauches, comme nous l'avions observée précédemment, ne fait donc aucun doute.

Pour chaque couple, nous avons calculé le rapport $(d \times 100)/(d + g)$ qui représente le pourcentage de gonocytes trouvés dans l'embryon droit par rapport au nombre total de ces cellules dans les deux embryons développés à partir d'un même blastoderme.

La figure montre la distribution des différents pourcentages ainsi obtenus. Cette distribution semble être bimodale et correspondrait donc à deux populations. Pour la première, le maximum de fréquence se situe entre les pourcentages 39,1 et 41, pour la seconde entre 45,1 et 47. La limite entre ces deux populations, qui paraissent de même importance est approximativement à 43 %. Si l'on excepte trois couples pour lesquels les pour-



Distribution du pourcentage $(d \times 100)/(d + g)$ chez 42 couples d'embryons jumeaux de 6 jours d'incubation.

centages obtenus semblent anormaux, la première population se montre formée de 20 couples, avec un pourcentage moyen de $38,9 \pm 0,7$. Quant à la seconde, elle renferme 19 couples qui donnent un pourcentage moyen de $46,6 \pm 0,5$. La différence entre ces deux moyennes est nettement significative ($P < 0,001$).

Les résultats obtenus montrent que le nombre total de cellules germinales varie considérablement d'un couple à un autre. Cette grande variabilité s'explique en partie par le fait que tous les embryons ne sont pas au même stade de développement, mais il ne semble cependant pas que ce soit le seul facteur qui intervienne. A côté de quelques exceptions chez lesquelles le nombre de cellules germinales paraît particulièrement élevé, ou au contraire très faible, dans la majorité des cas, ce nombre se situe entre 1000 et 1500 cellules germinales par couple d'embryons.

Discussion. — Étudiant la répartition numérique des cellules germinales entre les ébauches gonadiques droite et gauche chez des embryons

normaux des stades 22 à 29 de Hamburger et Hamilton, J. Van Limborgh (5) constate une double asymétrie. Une analyse statistique lui permet de penser que lorsque la crête génitale droite renferme plus de 43 % des cellules germinales, l'embryon est de sexe ♂ et lorsqu'elle en renferme moins de 43 % l'embryon est de sexe ♀.

Nous constatons une similitude parfaite entre les pourcentages rapportés par Van Limborgh et ceux que nous avons obtenus. Les deux crêtes génitales d'un embryon issu d'une moitié gauche de blastoderme se comportent, en ce qui concerne les possibilités de fixer les cellules germinales, comme la crête génitale gauche d'un embryon normal; nous pouvons de même comparer les deux crêtes génitales d'un embryon issu d'une moitié droite de blastoderme et la crête génitale droite d'un embryon normal.

En nous basant sur les résultats de J. Van Limborgh, il apparaît que nos dénombrements de cellules germinales devraient permettre de reconnaître le sexe génétique d'embryons jumeaux parallèles obtenus par fissuration médiane du blastoderme. Ils apportent un nouvel argument en faveur d'une hypothèse émise précédemment [N. Fargeix (6)] selon laquelle il existerait dans le blastoderme non incubé, un territoire déterminé, asymétrique, en relation avec l'édification des gonades. Nous pouvons penser de plus que cette asymétrie, faible dans certains blastodermes, forte dans d'autres, est caractéristique du sexe génétique.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) Ét. Wolff et H. Lutz, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 901.

(2) H. Lutz, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 38, 1949, p. 79.

(3) N. Fargeix, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1507.

(4) H. U. Koecke, *Embryologia*, 4, 1958, p. 55-78.

(5) J. Van Limborgh, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 50, 1961, p. 469-485.

(6) N. Fargeix, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 2317

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences, 1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Influence des manipulations lors de la capture sur la mue et la ponte de* Gasteracantha versicolor *Walckenaer* (*Aranéide*, Argiopidæ). Note (*) de M. **Michel Emerit**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une influence de la capture sur l'accélération des mues et des pontes chez *G. versicolor* Walck, est constatée et étudiée graphiquement.

L'influence de chocs sur le comportement réflexe des Arthropodes a fait l'objet de nombreuses études (immobilisation réflexe).

Par contre, on ne sait que peu de choses sur un déterminisme traumatique de phénomènes comme la mue et la ponte, ou, en d'autres termes, sur l'action de variations brutales du milieu extérieur sur les équilibres endocriniens qui en sont responsables.

En ce qui concerne les Insectes, R. Catala ([2]) a constaté que la métamorphose de Lépidoptères *Uraniidæ* malgaches était accélérée par des chocs.

R. Legendre ([4]) dans son étude sur la mue des Aranéides *Archæidæ* de Madagascar a observé un phénomène comparable qu'il rapporte soit au changement radical de milieu, soit aux conditions de transport et de rétention des animaux.

Au cours d'élevages systématiques de l'Aranéide *Argiopidæ Gasteracantha versicolor* Walckenaer, entrepris à Tananarive de 1962 à 1965 ([3]), nous avons constaté à maintes reprises que le même phénomène se produisait, concernant non seulement les mues, mais aussi les pontes.

Observations. — Pour matérialiser cet effet, nous choisissons parmi tous les élevages entrepris, trois exemples, qui ont trait à des échantillons en survie, de l'ordre d'une centaine d'individus chacun.

Chaque échantillon a été prélevé en un seul lieu, au sein d'une population d'Araignées comprenant un mélange de tous les stades de développement.

La détermination du stade, individu par individu, étant une opération longue et fastidieuse, nous avons, par mesure de simplicité, distingué trois lots de l'élevage :

— les femelles (du stade III au stade VII);

— les mâles (avec bulbes copulateurs visibles);

— les jeunes stades (I et II), sans pointes abdominales développées, et dont il est impossible de déterminer le sexe.

Les animaux, pris sur le terrain, mis dans des tubes de chasse, subissent un déplacement en voiture de 1 h, et sont ensuite placés au laboratoire dans des piluliers bouchés, de 62 × 28. Ces piluliers, laissés immobiles, sont inspectés chaque matin.

Dans les cas correspondant aux figures 2 et 3, les animaux ne sont plus dérangés après leur capture, et aucune nourriture ne leur est donnée durant leur survie, qui est d'environ un mois au maximum.

Dans le cas correspondant à la figure 1, ils sont nourris durant leur mois de survie à l'aide de mouches qui leur sont dispensées à la main, l'Araignée ne pouvant les capturer elle-même, faute de construire une toile.

Les Araignées ayant mué ou pondu sont dénombrées jour après jour suivant la capture.

En plaçant en abscisses les temps et en ordonnées les dénombrements successifs correspondants, on obtient une distribution de fréquences polygonale, dont le mode se situe 2 jours après la capture dans le cas des exuviations, de 3 à 4 jours dans le cas des pontes.

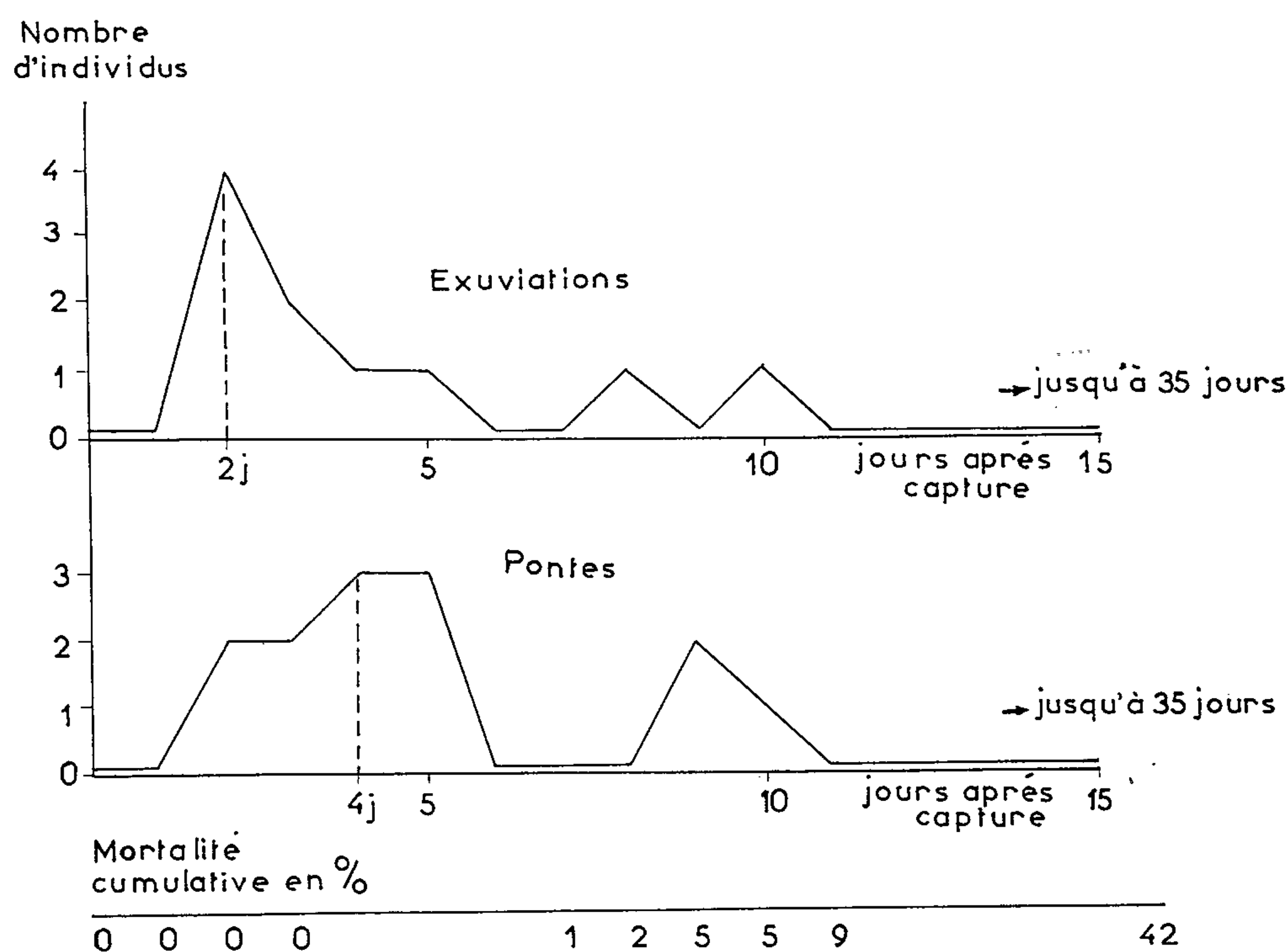


Fig. 1. — Récolte le 31 octobre 1963, au km 35 route de Tamatave, 96 échantillons des stades III au stade VII.

Pontes et exuviations s'étalent sur une semaine tout au plus, puis on n'observe plus rien jusqu'à la fin de l'élevage.

Critique des résultats. — La prise de nourriture a une action certaine sur la fréquence des mues, comme l'ont observé de nombreux auteurs [P. Bonnet ([1])]. Ici, dans les derniers cas, ce facteur est éliminé, et l'inanition des élevages ne pourrait, selon ce qu'on sait, que prolonger les périodes d'intermue, ce qui n'est pas le cas ici, bien au contraire.

Dans le premier cas, l'attribution d'un repas à chaque Araignée au cours de la première semaine a pour effet d'étaler la courbe des mues et des pontes (10 jours au lieu de 7), à moins qu'il ne s'agisse d'une conséquence des manipulations supplémentaires que subissent les animaux.

L'apparition d'un cycle saisonnier, dont le début coïnciderait fortuitement avec la date de capture, est également à rejeter : les élevages entrepris à des périodes différentes de la saison des pluies, se comportent de façon

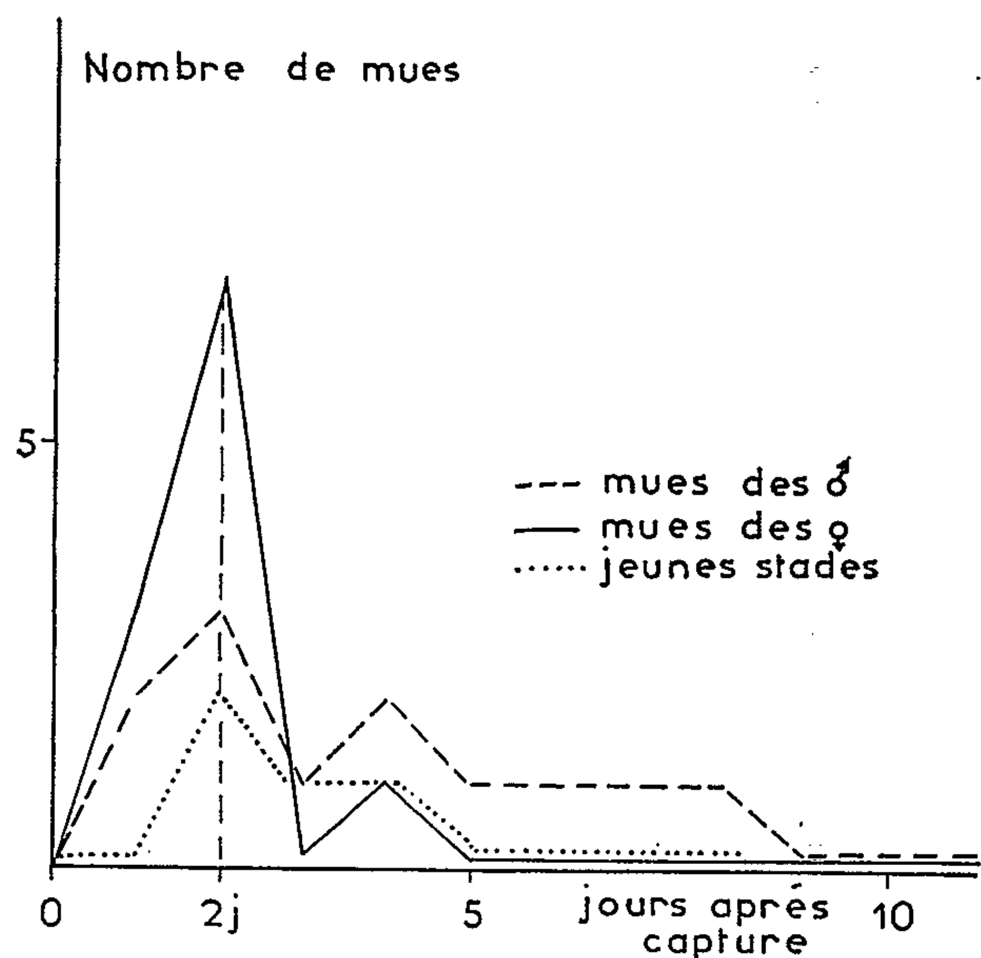


Fig. 2. — Capture le 15 janvier 1963 à Ambohimanga, Tananarive.

Mâles	42
Femelles stades III à VII	47
Jeunes stades indifférenciés	39
	128

identique. Outre les trois exemples donnés (novembre, décembre, janvier), nous avons aussi observé le même effet en février et mars 1965.

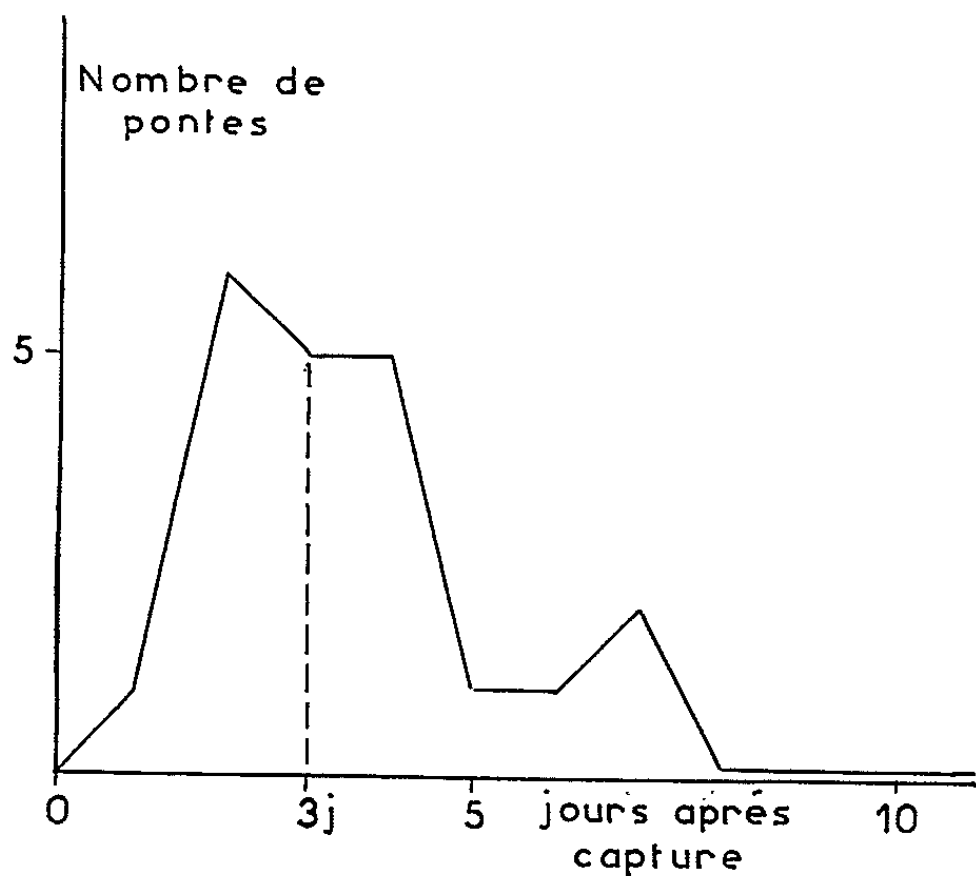


Fig. 3. — Capture le 28 décembre 1964, au km 35 route de Tamatave, 80 femelles.

Le comportement des jeunes stades, des mâles et des femelles est identique, en ce qui concerne l'exuviation (*fig.* 2).

Le facteur mortalité n'intervient pas. Il est dans les trois cas, égal ou inférieur à 10 % à la fin de la première semaine, ce qui est négligeable.

Conclusion. — Si les exuviations et les pontes se répartissaient au hasard, il y en aurait un taux journalier relativement constant, avec probablement une certaine décroissance graduelle due aux conditions d'inanition.

Cela n'est pas le cas, et l'allure de la courbe obtenue ne peut s'expliquer, nous le pensons, que par un « effet de choc », causé par la capture, sans que nous puissions préciser s'il s'agit de chocs mécaniques, ou d'un changement brutal du mode de vie de l'animal.

Cet effet présente vraisemblablement une généralité qui ne se limite pas aux seuls cas des *Gasteracanthinæ* et des *Archæidæ*.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) P. Bonnet, *Thèse*, Toulouse, 1930, p. 1-464.
(2) R. Catala, *Comptes rendus.*, 208, 1939, p. 1349.
(3) M. Emerit, *Comptes rendus.*, 258, 1964, p. 4843.
(4) R. Legendre, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, 34, 1962, p. 459-463.

(Laboratoire de Zoologie-Biologie générale de l'Université de Madagascar, Tananarive.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Variation de l'activité électrique spontanée du duodénum de Lapin avec le lieu de dérivation.* Note (*) de M. **Jean Gonella** présentée par M. Alfred Fessard.

La configuration de l'activité électrique spontanée du duodénum de Lapin, recueillie à l'aide de microélectrodes intracellulaires, n'est pas la même en tous les points de l'organe. La forme de l'électromyogramme a permis de caractériser quatre régions différentes.

L'électromyogramme du muscle lisse varie beaucoup d'un organe à l'autre; ceci est vrai même pour des organes dont la structure semble relativement voisine, comme par exemple le jéjunum et le côlon [(1), (2)]. Le but de ce travail est de montrer que deux régions très proches d'un même muscle peuvent elles-mêmes extérioriser une activité électrique de type différent : c'est en effet ce que nous avons observé sur le duodénum de Lapin *in vitro*.

Nous étudierons d'une part la région constituée par la zone d'insertion du mésentère, que nous appellerons *zone mésentérique*, d'autre part tout le territoire situé de part et d'autre de cette région (*zone antimésentérique*). De plus, nous pourrons placer les électrodes réceptrices soit sur l'ampoule duodénale, soit sur le duodénum lui-même. Nous aurons ainsi à considérer les quatre zones suivantes : 1° zone mésentérique de l'ampoule duodénale; 2° zone antimésentérique de l'ampoule duodénale; 3° zone mésentérique duodénale; 4° zone antimésentérique duodénale.

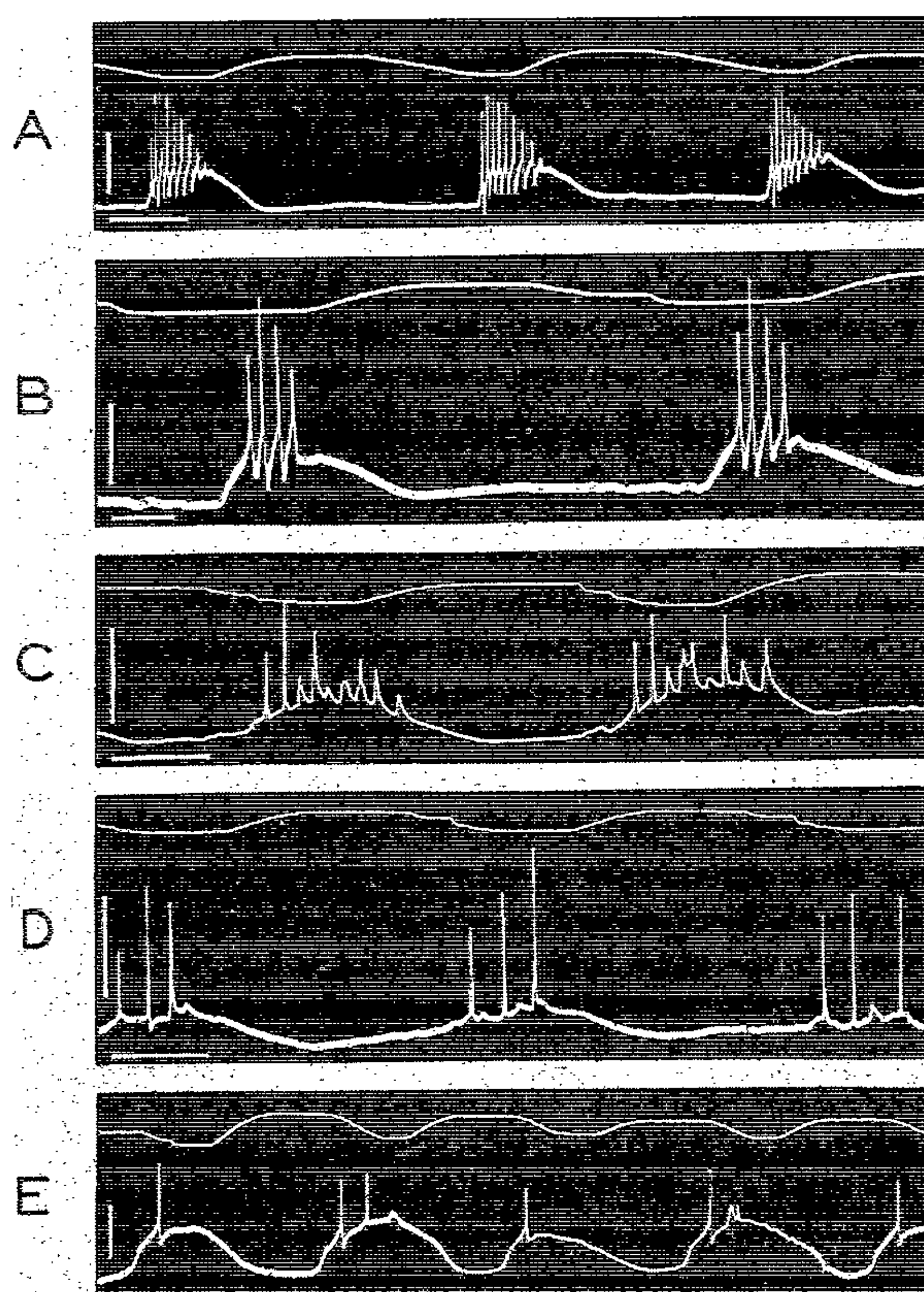
Techniques expérimentales. — L'animal est assommé, puis saigné. Nous prélevons immédiatement une portion du tube digestif, comprenant la partie initiale du duodénum sur une longueur de 3 à 7 cm, le pylore et un fragment de l'estomac. Nous évitons ainsi de léser l'ampoule duodénale. Le segment intestinal est maintenu en survie dans une solution de Krebs modifiée [Bülbring (3)] ayant une température comprise entre 36 et 37°C, et dans laquelle on fait barboter un mélange gazeux contenant 93 % de O_2 et 7 % de CO_2.

Nous dérivons l'électromyogramme des fibres longitudinales au moyen de micropipettes remplies de K Cl 3M. Ces électrodes, montées flottantes selon la technique de Woodbury et Brady, ont à leur extrémité un diamètre inférieur à 0,5 μ; leur résistance est égale ou supérieure à 20 MΩ.

Nous enregistrons les contractions pendulaires de l'intestin de la façon suivante : l'extrémité orale du segment est fixe; un fil attaché à l'extrémité caudale, et auquel on suspend un poids de 1 g, passe sur une poulie solidaire du curseur d'un potentiomètre à microfriction, monté lui-même dans un pont de Wheatstone; on obtient ainsi une différence de potentiel proportionnelle au raccourcissement de la préparation.

Celui-ci atteint environ 10 à 12 mm pour un segment ayant une longueur de 5 à 6 cm : la contraction est sensiblement *isotonique*.

RÉSULTATS. — L'activité électrique que nous avons recueillie en dérivation intracellulaire est toujours caractérisée par une onde lente, qui peut être obtenue exceptionnellement à l'état pur, mais sur laquelle



Enregistrements de l'activité électrique des fibres musculaires longitudinales du duodénum de Lapin.

Pour chaque enregistrement le tracé du haut représente le mécanogramme : une déflexion vers le haut traduit une contraction du segment intestinal; le tracé du bas représente l'activité électrique dérivée par microélectrode intracellulaire : une déflexion vers le haut traduit une positivation de la pointe de la microélectrode.

A et B : Enregistrements obtenus à partir de deux préparations différentes dans la zone antimésentérique du duodénum.

C et D : Enregistrements effectués sur une même préparation en deux points différents de la zone mésentérique de l'ampoule duodénale.

E : Même préparation qu'en C et D : dérivation de l'électromyogramme sur la zone antimésentérique de l'ampoule duodénale.

Tarages. — Amplitude : 20 mV. Temps : 1 s en A, C, D et E; 0,5 s en B.

viennent généralement se greffer des potentiels de pointe. Sur certains enregistrements, les potentiels de pointe se greffent directement sur l'onde lente (*fig.* C et D); sur d'autres, la pointe est précédée par une variation lente du potentiel de membrane, que l'on a l'habitude d'appeler « *pré-potentiel* » (*fig.* A, B et E). Nous adopterons ici cette terminologie, en nous

réservant de discuter ultérieurement des rapports existant entre les prépotentiels et l'onde lente.

C'est en nous basant sur la configuration des différentes composantes de l'activité électrique que nous avons pu individualiser quatre régions :

1. Dans la *zone antimésentérique du duodénum* l'électromyogramme est caractérisé par des décharges extrêmement régulières (*fig.* A et B) : il est constitué par des ondes lentes dont l'amplitude varie entre 7 et 18 mV, et qui se répètent à la cadence moyenne de une toutes les 5 secondes; les potentiels de pointe, au nombre de 4 à 8, sont précédés par un « prépotentiel ».

2. L'activité électrique de la *zone antimésentérique de l'ampoule duodénale* est caractérisée par un petit nombre de pointes, une à deux en général pour chaque onde lente (*fig.* E).

3. Au niveau de la *zone mésentérique de l'ampoule duodénale*, on observe une activité du type de celle illustrée par les figures C et D : l'amplitude de l'onde lente est très variable d'une contraction à l'autre; les pointes, dont le rythme est irrégulier, ne sont pas précédées par un « prépotentiel ».

4. Dans la *zone mésentérique duodénale*, la pénétration intracellulaire a toujours été difficile, et nous ne pouvons pas encore décrire avec précision une activité électrique dont la forme soit caractéristique de cette région. Elle est cependant différente de celle que l'on enregistre dans la zone antimésentérique du duodénum; elle s'apparente à celle de la zone mésentérique de l'ampoule duodénale, mais le rythme des pointes est plus régulier.

Discussion. — Deux problèmes nous paraissent mériter une attention particulière :

1. Les décharges observées au niveau de la zone antimésentérique frappent par la constance de leur configuration. Au niveau de la zone mésentérique, et en particulier à la hauteur de l'ampoule duodénale, on recueille par contre, outre les grandes pointes, des potentiels de faible amplitude qui semblent survenir au hasard. Il s'agit vraisemblablement de la dérivation à distance des potentiels de pointe de fibres voisines de celle où se trouve la microélectrode. Il semble donc que la dépolarisation des fibres musculaires proches de l'électrode soit synchrone dans le premier cas, asynchrone dans le deuxième.

2. Les variations du potentiel de membrane illustrées en A, B et E présentent une ressemblance frappante avec celles que l'on peut enregistrer au niveau des structures ayant une activité de type pace-maker, telles que les cellules du tissu nodal cardiaque, ou mieux les neurones ganglionnaires autoactifs de Mollusques [(6), (7)]. Par contre les enregistrements C et D ressemblent à ceux que l'on peut obtenir à partir d'éléments excitables

situés loin du lieu de naissance de l'influx, et qui sont envahis par un phénomène de propagation.

Ceci suggère l'hypothèse que les fibres lisses de la zone antimésentérique du duodénum auraient un mode d'activation analogue à celui des structures « pace-maker », alors que les fibres de la zone mésentérique seraient activées suivant des modalités différentes. Il faut rappeler à ce propos que plusieurs auteurs, sur la base d'expériences différentes, ont attribué un rôle « pace-maker » de la motricité intestinale aux régions voisines du point d'abouchement du canal cholédoque sur le duodénum [(4), (5)].

Il est toujours délicat de transposer des conclusions d'un tissu à l'autre, car des ressemblances fonctionnelles apparentes peuvent être purement formelles. D'autres expériences sont nécessaires, mais la notion d'une activité de type « pace-maker » au niveau de l'intestin constitue une hypothèse de travail intéressante qui, pensons-nous, mérite d'être signalée.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) A. Bortoff, *Amer. J. Physiol.*, 201, 1961, p. 203-208.
(2) J. S. Gillespie, *J. Physiol.*, Grande-Bretagne, 162, 1962, p. 54-75.
(3) E. Bülbring, R. C. Y. Lin et G. Schofield, *Quart. J. exper. Physiol.*, 43, 1958, p. 26-37.
(4) R. Hasselbrack et J. E. Thomas, *Amer. J. Physiol.*, 201, 1961, p. 955-960.
(5) G. W. Milton et A. W. M. Smith, *J. Physiol.*, Grande Bretagne, 132, 1956, p. 100-114.
(6) A. Arvanitaki-Chalazonitis et N. Chalazonitis, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 462-464.
(7) L. Tauc, *Microphysiologie comparée des éléments excitables* (*Colloques internationaux du C. N. R. S.*, n° 67, Paris, 1955, p. 91-119.)

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie du C. N. R. S.,*
Département de Neurophysiologie végétative,
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille*
et *Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Évolution chez l'Homme au cours des différents stades du sommeil des réponses électrocorticales évoquées au vertex par deux modes de stimulation.* Note de Mlle **Gisèle Guilbaud**, MM. **Walter Rosenblith**, **Steve Burns** et Mme **Denise Albe-Fessard**, présentée par M. Alfred Fessard.

L'étude des activités évoquées au vertex, par des stimulations visuelle et auditive a été effectuée chez des hommes normaux au cours de nuits complètes de sommeil naturel. D'importantes variations de leurs amplitudes ont été observées pendant l'endormissement et les différentes phases du sommeil.

Dès la première description des activités évoquées au niveau du vertex, les variations d'amplitude de ces réponses au cours des modifications de la vigilance ont été envisagées [(1), (4)]; mais l'étude de ces variations n'a pu devenir systématique que lorsque des machines électroniques ont permis d'obtenir aisément la moyenne des activités au cours de stades comportementaux stables [(3), (5), (6)]. C'est une étude de ce type que nous avons réalisée en choisissant comme conditions comportementales les différents stades du sommeil. La classification de ces stades que nous utilisons ici correspond à celle employée par la plupart des auteurs. Nous la schématisons ainsi : *stade I B*, disparition du rythme α, ondes θ diffuses; *stade II*, présence de nombreuses pointes au vertex et de fuseaux; *stade III*, les ondes lentes deviennent plus abondantes; *stade IV*, les ondes lentes sont amples et diffuses; P. M. O. (phase des mouvements oculaires), des mouvements oculaires apparaissent en même temps que les rythmes corticaux rapides et de faible amplitude.

Chez neuf sujets (âgés de 19 à 23 ans) ont été enregistrés au cours de 18 nuits de sommeil spontané :

1° L'électroencéphalogramme de surface (quatre dérivations); l'électromyogramme des muscles du menton et les mouvements oculaires.

2° Les activités évoquées par des stimulations lumineuses ou sonores, et recueillies entre deux électrodes placées, l'une au vertex, l'autre dans la région occipitale.

L'ensemble de ces activités était enregistré sur une bande magnétique à sept pistes (à modulation de fréquence). Au cours de la nuit, un contrôle permanent de l'enregistrement était effectué sur un appareil enregistreur à plumes, et les moyennes des activités évoquées périodiquement calculées. L'analyse complète des données était effectuée ensuite à partir des enregistrements magnétiques.

Les sujets étaient placés dans une chambre insonorisée et selon les nuits étaient soumis, soit à des stimulus sonores (clicks de 50 dB au-dessus du seuil), soit à des stimuli lumineux (éclairs provenant d'une lampe à éclat enfermée dans une boîte insonorisée et réglée de façon à éclairer uniformément toute la partie supérieure du lit). Les intensités sonores et lumineuses étaient équilibrées à l'avance pour donner au sujet, les yeux fermés, deux sensa-

tions d'intensité subjective analogue. Les stimulations étaient distribuées sans interruption pendant toute la nuit à une fréquence de une toutes les 3 s. Chaque activité évoquée moyenne présentée dans ce travail correspond aux réponses à 50 stimulations successives obtenues dans un stade relativement stable du tracé cortical de sommeil.

Résultats. — Le fait le plus marquant dans nos expériences est l'apparition dès l'endormissement (et quel que soit le mode de stimulation) de réponses qui ne pouvaient être observées dans la veille (voir *fig.* 1, stade I B). Ces réponses grandissent encore pendant les phases II ou les phases intermédiaires à II et III, elles diminuent fortement pendant la période des mouvements oculaires; l'importance de cette diminution semble être liée au nombre de mouvements oculaires (mais ceci uniquement dans le cas de la stimulation sonore).

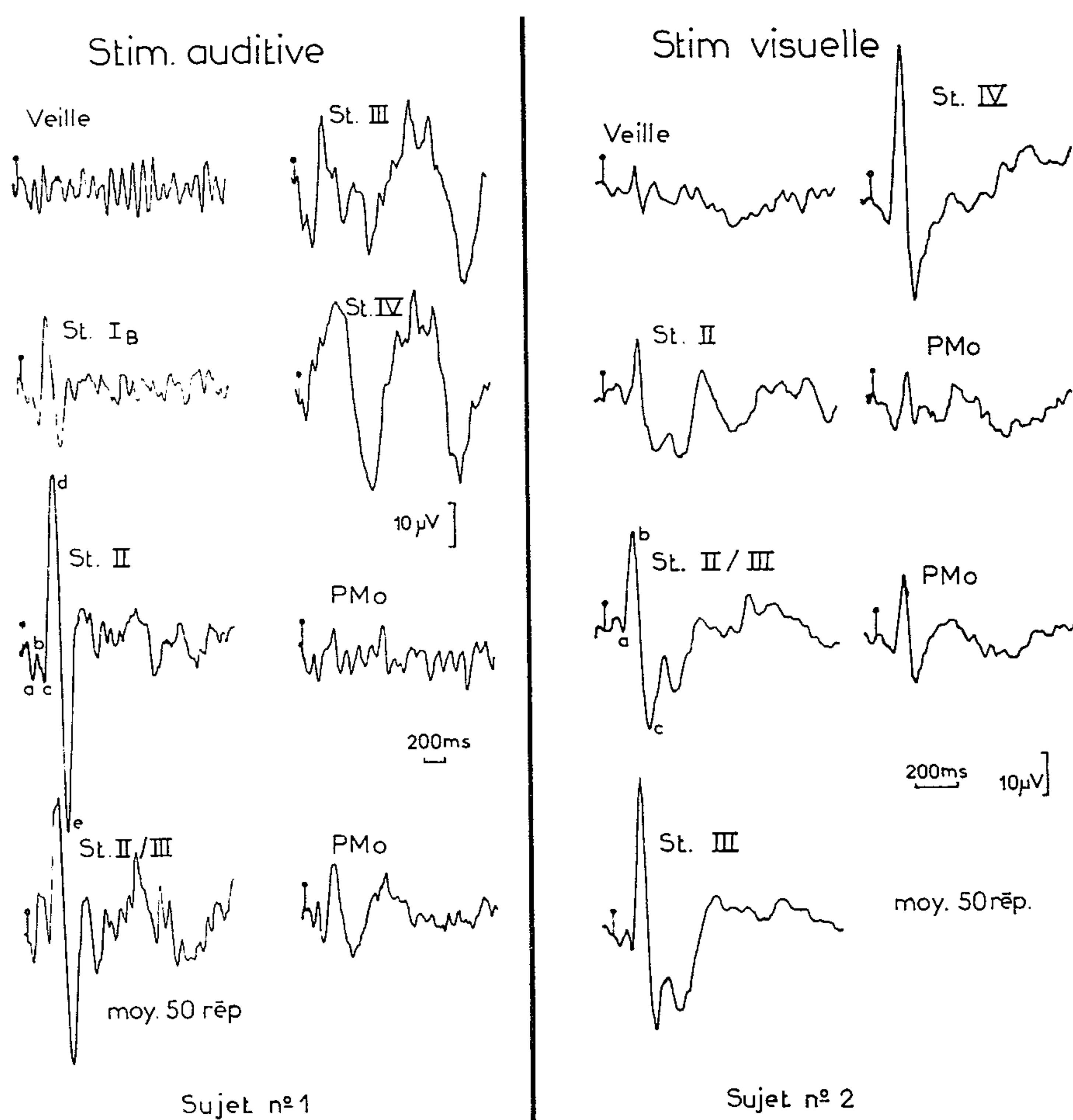


Fig. 1. — Évolution de la moyenne de 50 réponses évoquées au vertex par des stimulations auditives (*à gauche*) et visuelles (*à droite*), lorsqu'un sujet passe de la veille aux différents stades du sommeil (notés stades I B, II, III, IV; PMO).

2° Nous avons remarqué que cependant les évolutions des réponses visuelles et auditives n'étaient pas totalement parallèles. Ce point ressort bien de la comparaison des deux parties de la figure 1. On y voit que

l'amplitude de la réponse auditive est faible pendant le stade III, alors que celle de la réponse visuelle reste grande dans ces conditions.

3° De grandes ondes lentes sont provoquées par la stimulation auditive (et uniquement par celle-ci) dans le stade IV (*fig.* 1), alors qu'elles n'apparaissent pas sur la moyenne de 50 tranches d'activité spontanée prises pendant la même période.

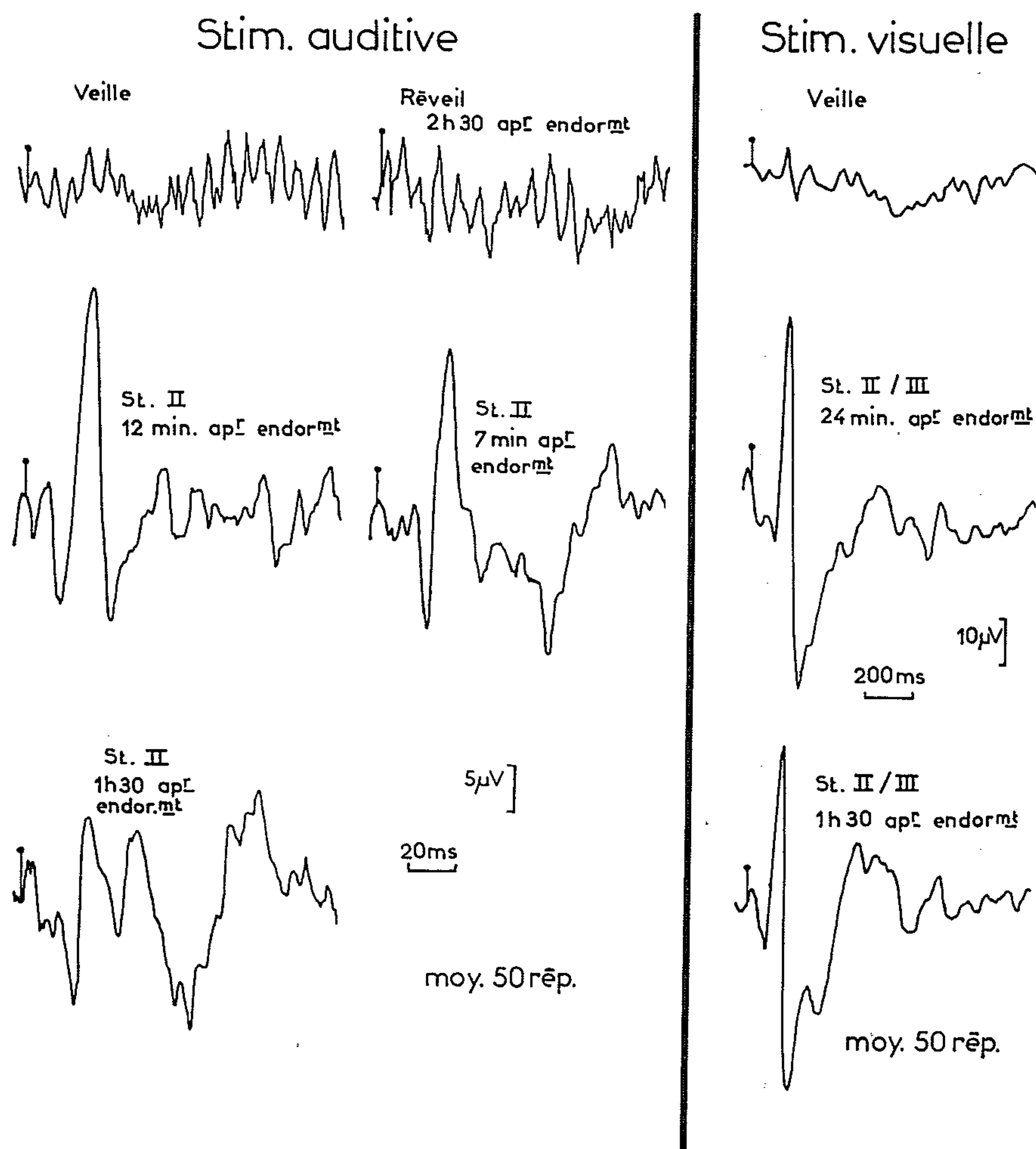


Fig. 2. — Les réponses obtenues au cours des stades II ou II-III successifs diffèrent, mais seulement pour les stimulations auditives (*comparer les colonnes de gauche et de droite*). La réponse auditive au cours du stade II qui suit un réveil est la même que celle obtenue pendant le premier stade II d'une nuit (*comparer les colonnes de gauche et du milieu*).

4° Les activités évoquées par le stimulus auditif ont des amplitudes et des formes sensiblement différentes si les réponses sont étudiées au cours de divers cycles du sommeil (on sait que l'Homme repasse plusieurs fois par les différents stades du sommeil au cours d'une même nuit). Ce même phénomène n'apparaît pas pour les stimulations visuelles

(comparer la 1re et la 3e colonne de la figure 2). Nous avons vérifié en réveillant le sujet pendant la nuit, qu'il s'agissait bien là d'un effet lié au temps de sommeil global depuis l'endormissement (*fig.* 2, colonne médiane). En effet, une réponse comparable à celle du premier stade II réapparaît (si le sujet a été réveillé pendant quelques instants) dans les premières minutes qui suivent le nouvel endormissement.

En ce qui concerne les réponses au vertex qui apparaissent au cours de l'endormissement (stade I B), la différence entre ce résultat et les observations d'autres auteurs ([2]) peut s'expliquer si l'on considère que pour effectuer les moyennes, nous utilisons un nombre relativement restreint de réponses, d'où une bonne homogénéité de l'état de vigilance du sujet pendant le prélèvement des activités évoquées. Le fait que les réponses évoquées au vertex, aussi bien par la stimulation auditive [([5]), ([6])] que par la stimulation visuelle, diminuent fortement pendant la phase des mouvements oculaires les oppose aux réponses primaires (on sait en effet que chez l'animal les réponses primaires s'accroissent pendant cette même phase) et confirme leur origine associative.

([1]) H. Davis, P. A. Davis, A. L. Loomis, E. N. Harvey et G. Hobart, *J. Neurophysiol.*, 2, 1939, p. 500-514.
([2]) H. Davis et N. Yoshie, *The Physiologist*, 6, 1963, p. 164.
([3]) J. Calvet, H. P. Cathala, F. Contamin, J. F. Hirsch et J. Scherrer, *Rev. Neurol.*, 95, 1956, p. 445-454.
([4]) Y. Gastaut, *Electroenceph. Clin. neurophysiol.*, 6, 1954, p. 161.
([5]) E. Weitzman et H. Kremen, *Electroenceph. Clin. neurophysiol.*, 18, 1965, p. 65-70.
([6]) H. L. Williams, D. I. Tepas et H. C. Morlock, *Science*, 138, 1962, p. 685-686.

(*Laboratoire de Physiologie des Centres nerveux,*
Institut Marey, Paris
et *Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, U. S. A.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Signes de stimulation des activités sécrétoires des pinéalocytes chez la Couleuvre* Tropidonotus natrix *L. traitée par des principes gonadotropes.* Note de M. **Jean H. Vivien**, transmise par M. Étienne Wolff.

L'injection à des mâles adultes en période de repos sexuel de fortes doses d'extraits gonadotropes d'origine chorionique à prédominance I. C. S. H. provoque un important développement de l'ergastoplasme et de l'appareil de Golgi dans un très grand nombre de pinéalocytes, une atténuation des formations fibrillaires des régions colaires et une disparition quasi totale des sécrétions osmiophiles des boutons terminaux. Ces transformations peuvent être interprétées comme le témoignage d'une stimulation des activités d'élaboration sécrétoire ainsi que des activités excrétoires des pinéalocytes par rapport à ce que montrent les témoins.

L'ultrastructure épiphysaire a été décrite chez la Couleuvre *Tropidonotus natrix* L. (Vivien, 1964) [1] chez des animaux sacrifiés en automne à l'issue de la phase d'activité spermatogène du testicule.

Au cours de la période préhivernale, les pinéalocytes des témoins semblent manifester un repos sécrétoire généralisé à tout l'organe. Le réticulum endoplasmique ne présente que de très rares différenciations ergastoplasmiques au voisinage du noyau; l'appareil de Golgi, représenté par quelques vésicules, est très peu développé et les terminaisons pinéalocytaires, au-delà de la zone fibrillaire, contiennent encore d'assez nombreux grains de sécrétion fortement osmiophiles voisinant avec des mitochondries à matrice dense.

Au cours d'expériences faites sur 12 mâles de 40 à 50 g ayant reçu chacun 1000 U. I. de principes gonadotropes d'origine chorionique à prédominance I. C. S. H. en une seule injection et sacrifiés 6, 12, 18 et 24 h après l'injection, nous avons pu examiner au microscope électronique Siemens Elmiskop I des coupes faites dans les épiphyses de ces animaux.

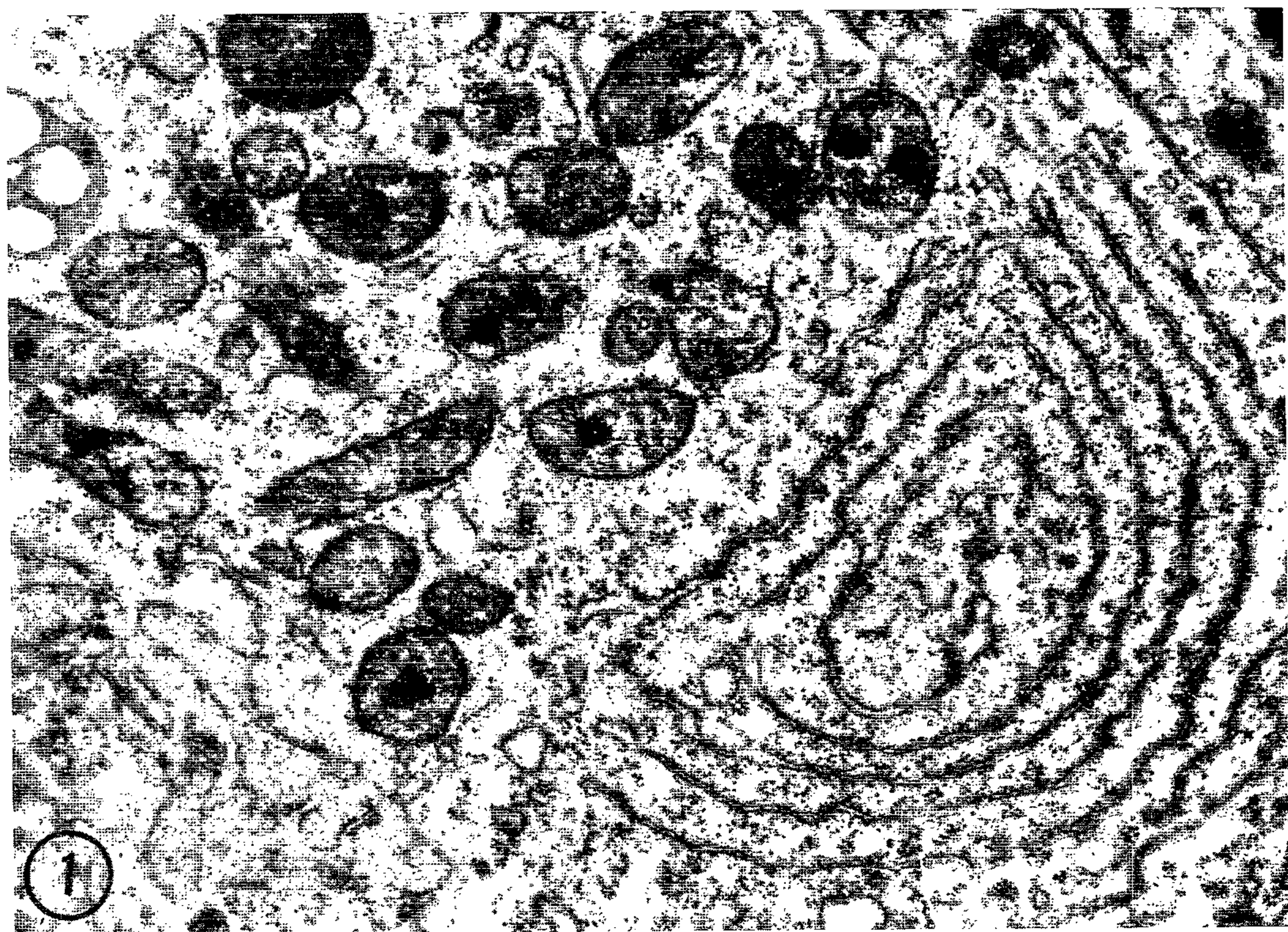
6 h après l'injection les réactions sont peu sensibles; 12 et 18 h après l'injection, les différences par rapport aux structures témoins sont très marquées et atteignent un très grand nombre des pinéalocytes. Le réticulum endoplasmique, dans un large territoire juxtanucléaire ou polaire, présente des sacs ergastoplasmiques très étendus, plus ou moins dilatés, bordés

Explication des Figures.

Planche I.

Fig. 1. — Région polaire basale d'un pinéalocyte stimulé. Ergastoplasme en formation concentrique. Mitochondries denses dont quelques-unes contiennent des inclusions osmiophiles (G × 25 000; traitement : 18 h).

Fig. 2. — Ergastoplasme de la région juxtanucléaire à ribosomes denses (G × 37 500; traitement : 12 h).


1

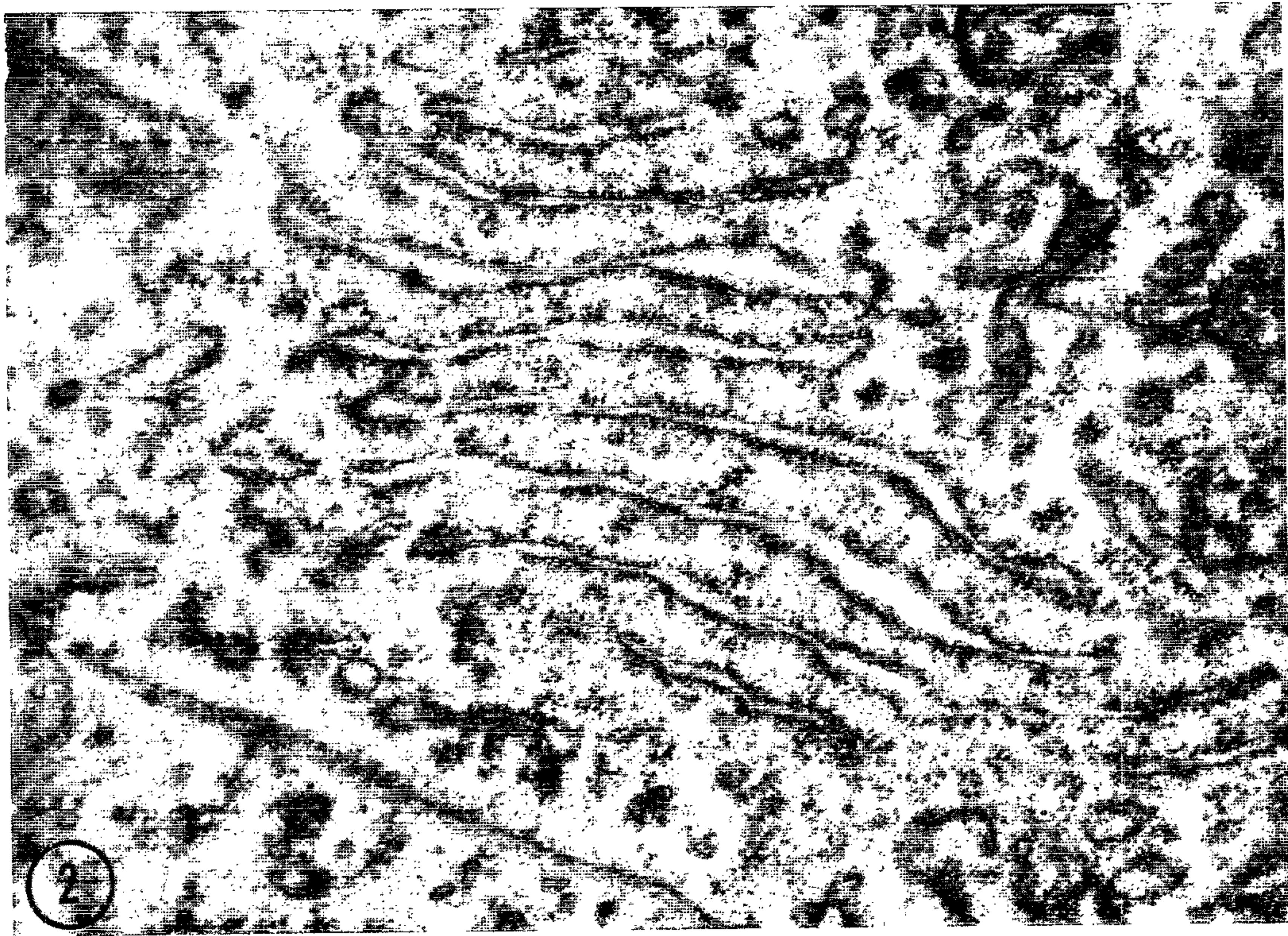
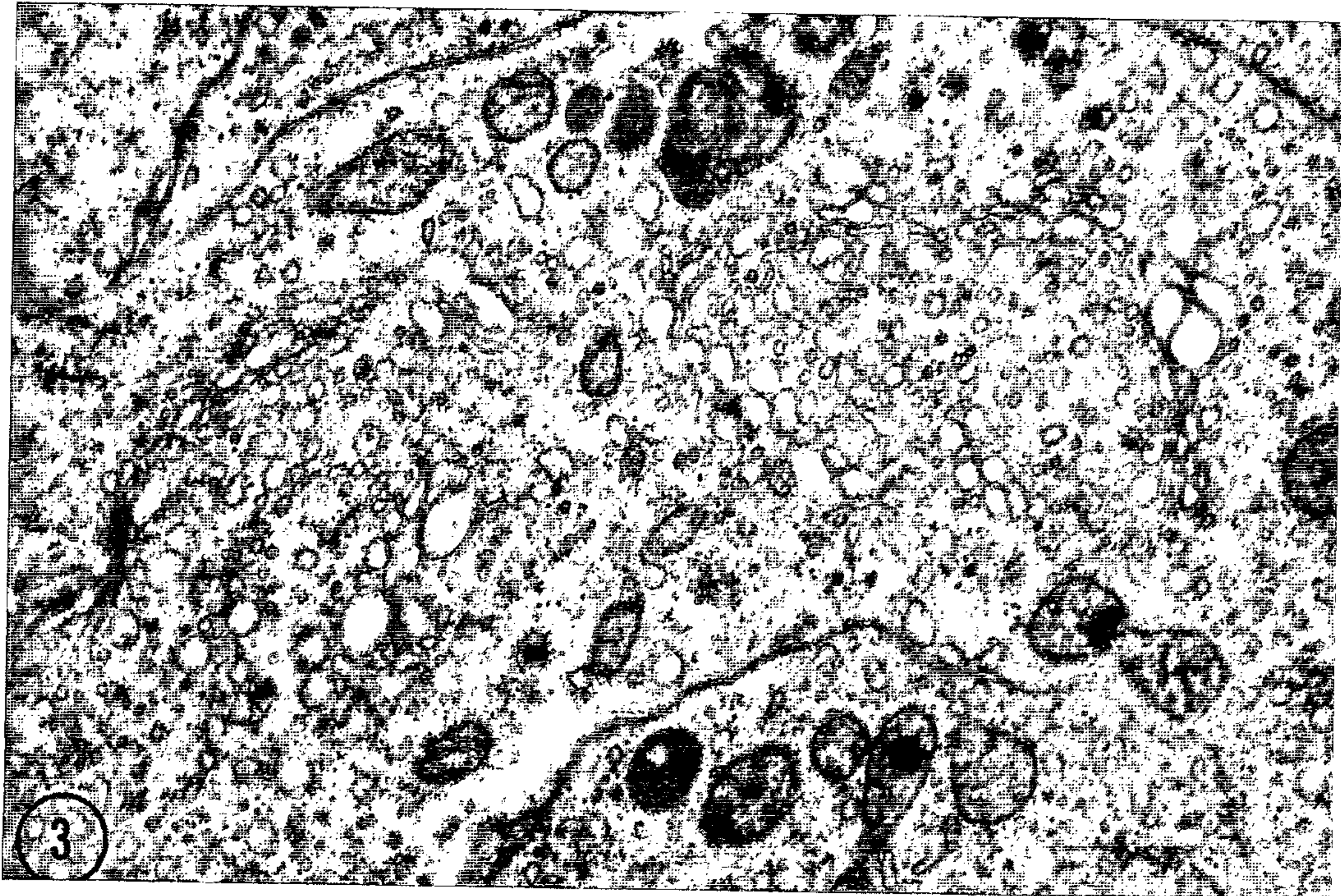

2

Planche II.



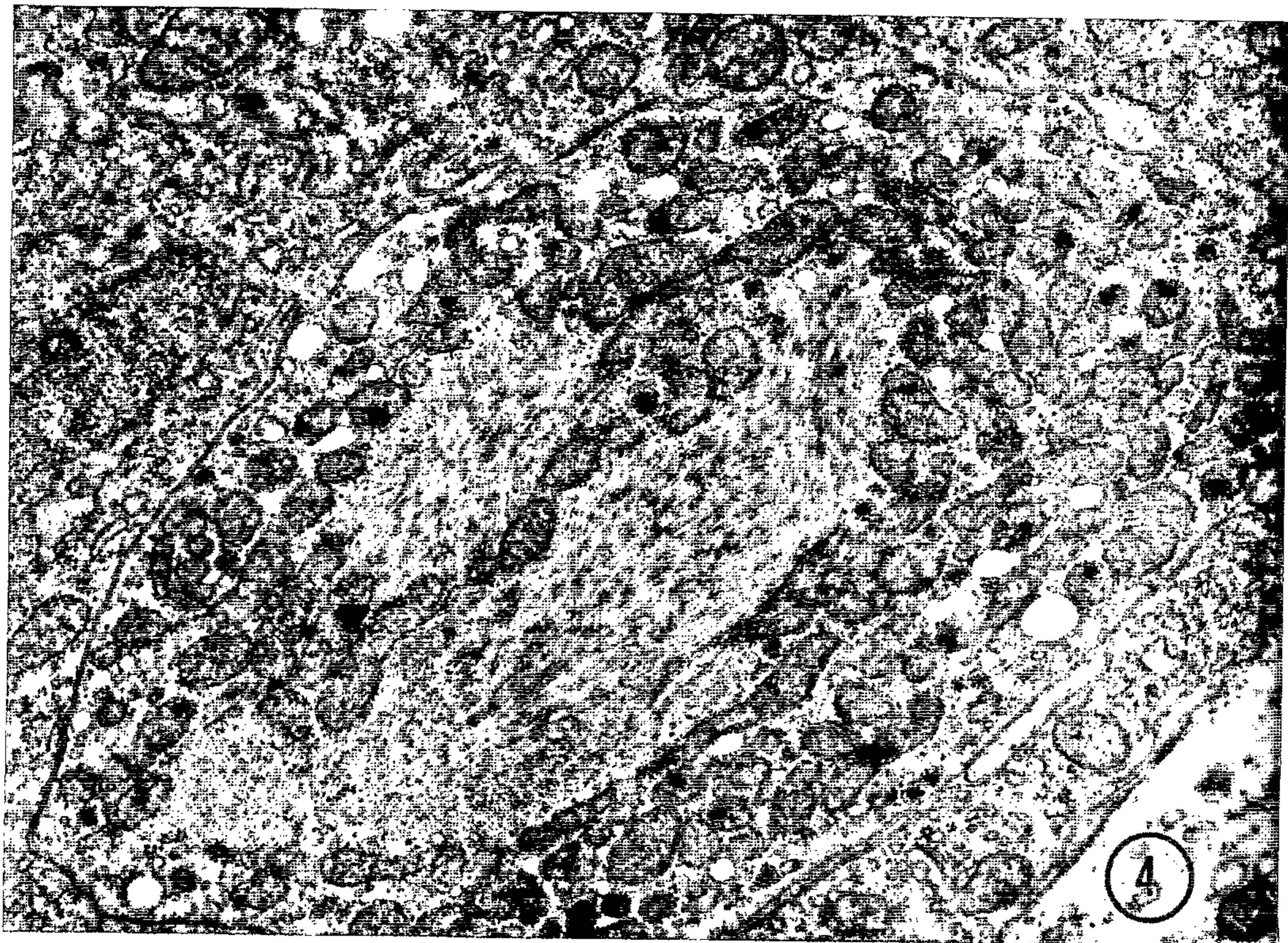


Planche II.

Fig. 3. — Appareil de Golgi de la région colaire d'une cellule stimulée (G × 18 000; traitement : 18 h).

Fig. 4. — Région préterminale d'un pinéalocyte stimulé présentant encore un axe fibrillaire assez important, de très nombreuses mitochondries en grande partie chargées d'une inclusion osmiophile. Le cytoplasme périphérique lacunaire est vidé des grains de sécrétion à l'exception de quelques grains situés au contact de la membrane cellulaire, en bas et à droite de la figure (G × 17 600; traitement : 12 h).

de très nombreux grains de Palade (*fig.* 1 et 2, *pl.* I); des ribosomes, groupés en rosette, sont par ailleurs dispersés au sein du cytoplasme au voisinage de ces formations (*fig.* 1, *pl.* I). Dans la région colaire des pinéalocytes, l'appareil de Golgi, très étendu et très développé, comporte de nombreuses vésicules plus ou moins dilatées vers lesquelles affluent de très nombreuses microvésicules (*fig.* 3, *pl.* II). Les zones fibrillaires assez développées chez les témoins sont au contraire réduites ou absentes dans de très nombreux pinéalocytes dont les renflements terminaux sont vidés de leurs granulations osmiophiles, chez les animaux traités (*fig.* 4 *pl.* II). Les mitochondries présentent de très nombreuses inclusions qui ne s'observent pas chez les témoins. Certaines de ces mitochondries sont de grande taille et présentent une matrice très claire.

L'abondance des ribosomes, le développement ergastoplasmique important, l'étendue du complexe golgien et les très nombreuses microvésicules décelables à son voisinage ainsi que la condensation de quelques grains osmiophiles témoignent d'une activité de synthèse intense dans la cellule.

L'absence de grains osmiophiles au voisinage des boutons terminaux milite en faveur d'une décharge brutale effectuée à partir des sécrétions stockées dans cette partie de la cellule, ainsi qu'en témoigne l'abondance chez les témoins.

Ces deux phénomènes semblent devoir être interprétés comme résultant d'une stimulation des pinéalocytes consécutive à l'injection des principes gonadotropes.

24 h après injection, des grains osmiophiles apparaissent de nouveau dans le cortex des boutons terminaux, tandis que les autres manifestations semblent s'atténuer.

Nous pensons avoir provoqué le déroulement d'un cycle sécrétoire des pinéalocytes en le généralisant à l'ensemble de l'organe, ce qui nous a permis d'en saisir quelques phases essentielles.

Cette réaction épiphysaire peut être interprétée comme résultant de la surcharge du milieu interne en hormone gonadotrope et être considérée comme un aspect des mécanismes entrant en jeu dans les corrélations épiphyso-hypophysaires intervenant dans la régulation des activités

physiologiques génitales. Ces observations peuvent être rapprochées de celles récemment publiées par F. Clémenti et coll. (1965) à la suite de leurs travaux sur le Rat.

(1) J. H. VIVIEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3370.
(2) F. CLEMENTI, F. FRASCHINI, E. MULLER et A. ZANOBINI, in *Progress in Brain Research*, Elsevier, London, 10, 1965, p. 585-603.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Strasbourg* et *Département des Applications biologiques du C. R. N., C. N. R. S.*)

BIOLOGIE. — *Relations existant entre les migrations et le cycle évolutif de certaines espèces de* Noctuidæ (*Insectes Lépidoptères*). Note (*) de M. **René Cayrol**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Il est impossible d'établir le cycle évolutif de certaines espèces de *Noctuidæ*, en quelque lieu que ce soit, si l'on néglige le fait que les adultes sont susceptibles d'émigrer.

Il existe plusieurs espèces de *Noctuidæ* occasionnellement très nuisibles, dont le cycle évolutif n'a cependant jamais pu être établi de façon précise.

Étant donné les observations faites ou les résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs étrangers, par certains de nos collègues [1] et par nous-même, nous disposons d'un ensemble d'éléments qui nous permettent de tirer la conclusion suivante : il faut, le cas échéant, considérer la population d'une espèce donnée dans son ensemble et la situer dans l'espace en fonction du temps. Voici à titre d'exemple, le schéma suivant lequel se déroule le cycle évolutif annuel de la Noctuelle gamma, *Autographa gamma* L.

Au mois de février, l'espèce est très commune en Égypte et en Afrique du Nord. En Europe, la densité de la population diminue en raison inverse de la latitude; elle devient extrêmement faible dans les territoires situés au-delà du 50e parallèle. Au cours des mois de mars et d'avril, les Insectes quittent la zone la plus méridionale de leur aire de répartition (haute Égypte, oasis sahariennes); ils se regroupent principalement en basse et moyenne Égypte ainsi que dans les pays Maghreb. Leur descendance atteint le stade adulte (soit A_1 cette population) dès la fin du mois d'avril et pendant tout le mois de mai.

Du début du mois de mai à la mi-août, des papillons appartenant essentiellement aux générations A_1, A_2, A_3, émigrent en grand nombre en direction du Nord, vraisemblablement dès leur apparition. L'intensité du mouvement migratoire est maximale chez les adultes A_2; il en résulte que l'espèce est très commune dès la fin du mois de juin dans la presque totalité des territoires européens.

A la fin de l'été et en automne, la population imaginale d'*A. gamma* sur notre continent est composée d'Insectes appartenant aux générations A_3, A_4, éventuellement A_5. Nous désignerons par le symbole R_1 cette population issue tout entière de pontes déposées en Europe. Les papillons R_1 émigrent dès leur apparition en direction du sud.

Au nord du 50e parallèle, la ponte est extrêmement faible dès la fin du mois d'août. Le départ des derniers papillons a lieu au début du mois de novembre, et l'espèce devient alors très rare, jusqu'au mois d'avril inclus.

Dans l'Ile-de-France, 5 % environ des femelles R_1 sont habituellement susceptibles de pondre lors de leur passage. Quelques Insectes R_2 hivernent aux 2e, 3e et 4e âges larvaires; ils atteignent le stade imaginal au mois de mai, 10 à 20 jours généralement avant que ne débute localement le passage des papillons A_2 (cf. *supra*) venus du Sud.

Lorsque les vols d'Insectes émigrants R_1 parviennent dans les régions du Sud de l'Europe, la proportion des femelles fécondées est suffisante pour que soit déposée une quantité d'œufs assez importante. La ponte étant très échelonnée, on trouve des chenilles R_2 (²) à tous les stades, de la fin du mois d'août au mois de décembre. Les adultes apparaissent du mois d'octobre au mois de janvier; la plupart d'entre eux doivent émigrer en direction du Sud. Quelques papillons (R_3, R_4 éventuellement) peuvent encore être aperçus du mois de janvier au mois d'avril.

C'est au cours de la deuxième partie de l'hiver, semble-t-il, que la densité de la population européenne est minimale; celle-ci ne doit représenter, à l'époque considérée, qu'une faible proportion de la population totale de *A. gamma*.

Nous avons étudié également, et essayé de reconstituer, le cycle évolutif de *Scotia ipsilon* Hfn., *Peridroma saucia* Hb., *Mythimna unipuncta* Haw., *Spodoptera exigua* Hb., *Chloridea peltigera* Sch., *Phlogophora meticulosa* L., toutes espèces nuisibles et considérées comme émigrantes en Grande-Bretagne. En ce qui les concerne, la conception classique d'une succession de générations sédentaires donne lieu obligatoirement à des suppositions erronées. Les faits portés à notre connaissance s'ordonnent au contraire de façon très harmonieuse si l'on conçoit leur déroulement dans le temps et dans l'espace suivant un cycle semblable à celui de *A. gamma*. Par ailleurs, ces Insectes ont en commun une particularité biologique bien définie : aucun d'entre eux ne présente, à quelque stade que ce soit, ni état de diapause, ni ralentissement relatif de développement très accentué. Le fait est capital car il semble, en conséquence, que la migration soit à ces espèces ce que l'état de diapause ou de quiescence relative est aux *Noctuidæ* pouvant être considérés comme sédentaires, à savoir :

1° le phénomène qui régularise leur cycle évolutif annuel, en tout lieu de leur aire de répartition;

2° le phénomène qui, dans les zones limites de l'aire considérée, leur permet de se soustraire à l'action intense ou prolongée de certaines conditions de milieu excessives : les espèces sédentaires auraient, pourrait-on dire, la possibilité de s'y soustraire dans le temps, les espèces migrantes dans l'espace.

Il existe dans les pays subtropicaux d'autres *Noctuidæ* ne présentant jamais d'état de diapause et considérés comme sédentaires. Il est probable, étant donné ce qui précède, que certains d'entre eux sont migrateurs, tout au moins dans certains biotopes particuliers. Ainsi, depuis les travaux de Bishara (³), il est admis que *Agrochola* (*Prodenia*) *litura* L., espèce largement

répandue mais plus particulièrement nuisible en basse Égypte, présente annuellement sept générations dans cette contrée. En réalité, les faits observés par l'auteur ne sont parfaitement intelligibles que dans la mesure où l'on considère l'existence dans toute l'Égypte d'un double mouvement migratoire ayant pour conséquence :

1° la dispersion des Insectes, en hiver, sur les cultures établies dans la vallée du Nil;

2° le regroupement de presque toute la population « égyptienne » en été, dans la seule région deltaïque.

Les résultats des prospections faites récemment en basse Égypte ([4]), pendant l'hiver, confirment en tout point notre hypothèse.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) Notamment par P. Anglade dans le Sud-Ouest de la France, par Ch. Rungs et D. Perrier au Maroc.

([2]) Occasionnellement nuisibles en Provence et dans le Languedoc.

([3]) I. Bishara, *Bull. Soc. roy. ent. Égypte*, 18, 1934, p. 287-420.

([4]) El Sayed Abdel Naby Nasr, *Bull. Soc. ent. Égypte*, 45, 1961, p. 229-232.

(I. N. R. A., Station Centrale de Zoologie agricole, Étoile de Choisy, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Sur une possibilité d'échanges de substance entre les individus chez l'Araignée sociale* Agelena consociata *Denis*. Note (*) de M. **Bertrand Krafft**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une *Agelena* marquée au phosphore radioactif ne transmet pas cette substance à ses congénères, sauf si l'on présente à la colonie une proie neuve qui est consommée en commun. Alors le mélange des sucs digestifs à l'intérieur de la proie aboutit à l'échange indirect de matière radioactive entre l'Araignée marquée et les autres.

Les échanges de nourriture sont fréquents chez les insectes sociaux et leur importance n'est plus mise en doute. Les *Agelena consociata*, araignée Agélénide du Gabon découverte par Chauvin et décrite par Chauvin et Denis [1], vivent en groupe dans des nids très étendus et complexes, formés d'une niche tissée entre les feuilles des arbustes ou des buissons, de nappes horizontales et de fils verticaux [[2], [3]]. La niche, boule de soie volumineuse, est constituée d'un enchevêtrement de galerie et renferme une ou deux chambres centrales contenant la plupart des cocons tissés par les femelles de la colonie. Ces Araignées chassent, mangent et vivent en commun. On peut se demander s'il existe chez elles un phénomène voisin de la trophallaxie.

Mais les pièces buccales des Araignées se prêtent mal à des échanges directs, analogues à la trophallaxie des Hyménoptères; toutefois après la capture en commun d'une proie, les Araignées la dévorent en groupe. Or leur digestion, en partie externe, se fait par injection de sucs digestifs, puis réabsorption. *Il y a donc là une possibilité d'échanges par mélange des sucs digestifs.*

Les deux expériences suivantes, menées parallèlement démontrent cette possibilité d'échanges.

Première expérience. — Cinq groupes de deux Araignées adultes ou subadultes sont isolés dans une série A de cinq boîtes numérotées 1, 2, 3, 4 et 10.

Ces Araignées, appelées A, reçoivent à manger *deux grillons radioactifs* auxquels on a injecté à chacun 20 μCi de phosphore radioactif. Trois jours plus tard, ces Araignées A sont placées dans une série B de cinq boîtes contenant chacune huit *Agelena consociata*, appelées Araignées B. Ces boîtes portent les numéros 1′, 2′, 3′, 4′ et 10′.

Les sujets A et B des boîtes 1′, 2′, 3′ et 4′ reçoivent deux grillons *non radioactifs* qu'elles mangent en commun. Celles de la boîte 10′ ne reçoivent aucune nourriture et serviront de témoin, ce qui permet de déterminer le degré de contamination des Araignées B au contact des Araignées A.

Deux jours plus tard, on mesure la radioactivité des sujets A, des sujets B et de la soie de chaque boîte.

Les deux Araignées A de chaque boîte sont écrasées avec de l'eau distillée dans les récipients standards en aluminium prévus pour le comptage avec l'appareil automatique « Nuclear » (Chicago). Le broyat ainsi obtenu est desséché puis présenté au compteur. La radioactivité est évaluée en coups par minute, le bruit de fond de l'appareil étant de 20 c/mn.

Les huit individus B de chaque boîte sont divisées en deux groupes de quatre et l'on fait la somme de la radioactivité des deux groupes.

La soie est roulée en boule et comptée de la même manière.

Les résultats sont exposés dans le tableau I. La première colonne indique le numéro de la boîte. La deuxième colonne correspond à la radioactivité des Araignées A représentée en coups par minute. La colonne suivante indique la radioactivité des Araignées B. Le rapport B/A ×100 correspond au pourcentage de radioactivité des Araignées B par rapport à la radioactivité des Araignées A. Le rapport %B/%B témoin représente l'écart, considérable, existant entre la radioactivité des Araignées B témoins et celle des Araignées B ayant mangé avec les Araignées A marquées. La dernière colonne indique la radioactivité de la soie.

TABLEAU I.

Boite n°	A.	B.	$\frac{B}{A} \times 100$ (%).	$\frac{\% B}{\% \text{ témoins}}$.	Radioactivité de la soie.
1'	426 666	32 057	7,5	68	11 733
2'	512 000	24 608	4,8	44	2 735
3'	465 455	17 558	3,8	35	1 855
4'	320 000	18 921	5,9	54	1 941
10'	170 666	183	0,11	1	542

Deuxième expérience (tableau II). — Dans la deuxième expérience, conduite de la même manière que la précédente, on n'enferme cependant que deux individus B par boîte. La boîte n° 9' contient les individus B témoins.

TABLEAU II.

Boite n°	A.	B.	$\frac{B}{A} \times 100$ (%).	$\frac{\% B}{\% \text{ témoins}}$.	Radioactivité de la soie.
5'	284 444	21 157	8,9	144	32 000
6'	512 000	77 576	15,2	245	4 000
7'	512 000	18 286	3,6	58	4 747
8'	320 000	3 662	1,1	18	826
9'	82 580	51	0,062	1	233

Analyse des résultats. — Toutes les Araignées A ne sont pas marquées avec la même intensité, ce qui nous oblige à comparer plutôt les rapports d'activité entre les Araignées A et B et entre les Araignées B des différentes boîtes, que leur radioactivité totale. Dans les deux cas, les Araignées B témoins sont devenues très peu radioactives par rapport aux Araignées B *ayant mangé un grillon neuf* en même temps que les araignées marquées.

Leur faible radioactivité peut s'expliquer par une simple contamination due au contact avec les sujets marqués.

Les Araignées B sont devenues en moyenne, dans la première expérience, 50 fois plus radioactives que les B témoins. Cette forte radioactivité implique un échange de substance radioactive pendant la prise de nourriture. Cet échange ne pourrait se faire en dehors de ce mode particulier d'alimentation.

Dans la deuxième expérience le rapport est de 121. Les échanges ont donc été plus importants dans le cas des groupes restreints.

La radioactivité de la soie est très variable d'une boîte à l'autre; ceci peut s'expliquer par le fait que les Araignées défèquent quelquefois sur la toile et que des débris de grillon plus ou moins importants la souillent. Il faut cependant remarquer que la toile est moins radioactive dans les boîtes témoins.

Conclusion. — On peut déduire de l'ensemble de ces résultats qu'*il existe une possibilité d'échange entre les divers individus de la colonie et que ces échanges se font lors de la prise de nourriture en commun.*

Ces échanges peuvent être relativement importants car dans la boîte 6′ la radioactivité des deux Araignées B représente 15 % de la radioactivité des Araignées A.

Ce mode d'échange peut se rapprocher de celui de la colonie de Bourdons décrit par Lecomte (4). Les Bourdons lèchent les pots à miel dans le nid et régurgitent une partie des aliments dans ces pots. Ceci aboutit à un échange indirect nécessitant la présence des réserves de miel; il n'y a pas échange si les insectes n'ont pas accès à ces pots.

Dans la suite de nos travaux, nous tâcherons de vérifier si ces échanges ont un rôle actif dans la vie sociale des *Agelena consociata* et dans l'affirmative de préciser dans la mesure du possible la nature de ces substances.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) R. Chauvin et S. Denis, en cours de parution dans *Biologia Gabonica*, 1965.
(2) J. Pain, *Biologia Gabonica*, 1, fasc. 1, 1964.
(3) R. Darchen, en cours de parution dans *Biologia Gabonica*, 1965.
(4) J. Lecomte, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3664.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences 7, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Cultures « primaires » de cellules embryonnaires d'un Insecte :* Blabera fusca *Brunner* (*Dictyoptères*). Note (*) de M. **Jean-Charles Landureau**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Des cellules embryonnaires d'une Blatte ont été cultivées avec succès, *in vitro*, dans un milieu spécifique semi-synthétique. Leur activité mitotique s'est maintenue pendant plusieurs semaines.

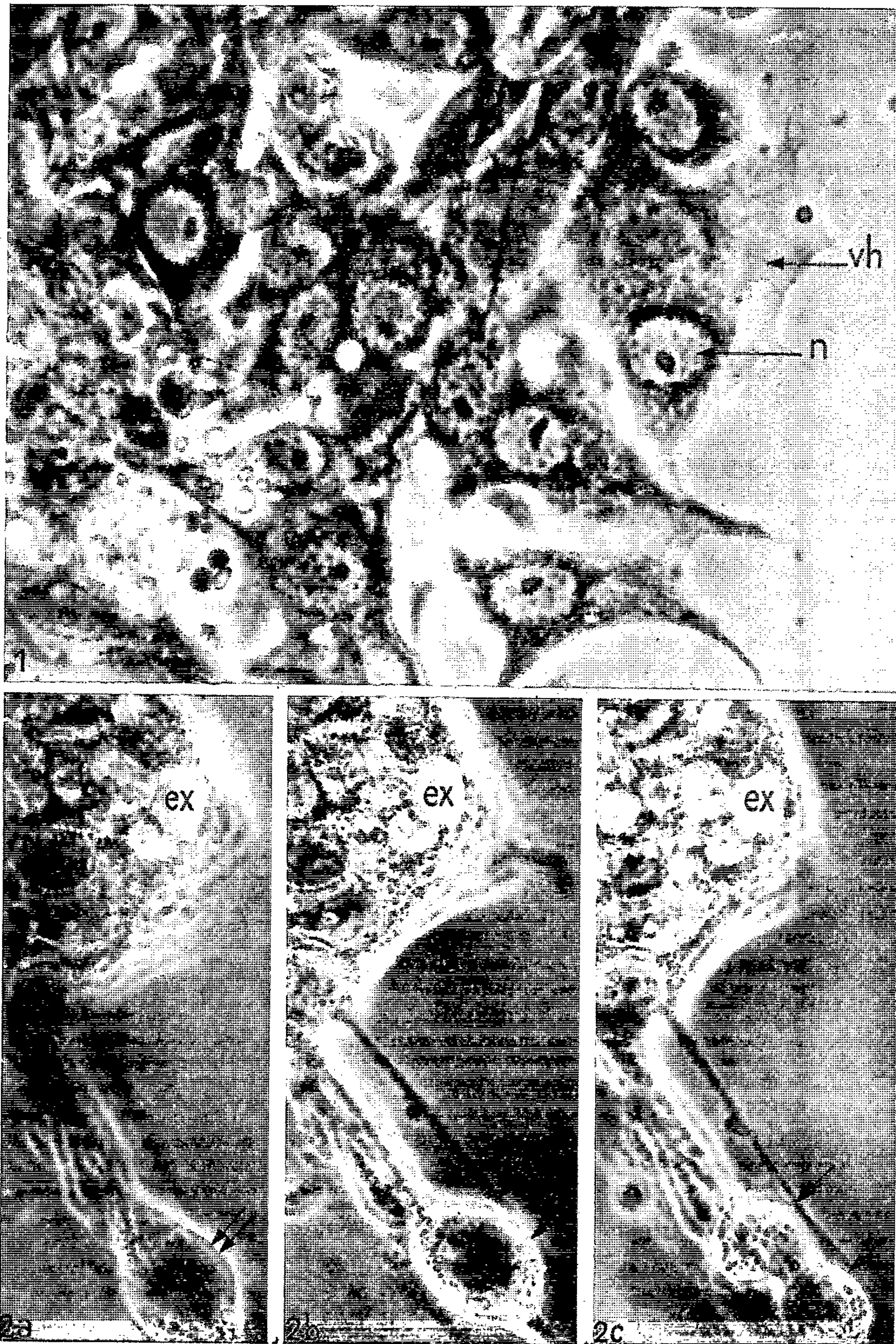
Les cultures de cellules constituent un matériel de choix dans différents domaines de la Biologie et l'on sait que l'utilisation de milieux liquides permet actuellement de cultiver *in vitro* presque tous les types cellulaires de Vertébrés. Il n'en est pas de même pour les cellules d'Invertébrés et notamment d'Insectes. Si les tentatives de cultures se sont multipliées en ces dernières années, les résultats restent généralement fort limités, à l'exception du succès obtenu par Grace (1) à partir des cellules de la gaine ovarienne d'un Lépidoptère. En particulier, les recherches concernant les ordres inférieurs, comme les Blattes demeurent rudimentaires : elles se résument au maintien en survie d'embryons entiers (2) ou d'organes [(3), (4)] dans des milieux peu spécifiques. Cependant on possède au sujet des Blattes des données biochimiques relativement nombreuses et précises, les physiologistes d'Insectes s'étant toujours beaucoup intéressés à ce groupe.

J'ai choisi de travailler sur une Blatte « vivipare » (*Blabera fusca* Brunner) en raison des possibilités de prélèvement aseptique d'un grand nombre d'embryons à l'intérieur de la chambre incubatrice.

Techniques de culture. — *a. Prélèvement.* — Après désinfection de la surface de l'organisme maternel par une solution alcoolique de sublimé, suivie d'un rinçage à l'eau distillée stérile, la poche incubatrice est prélevée par dissection puis ouverte dans un liquide physiologique (*voir* ci-dessous). Les embryons sont débarrassés de leurs annexes et répartis par lots d'une dizaine.

b. Dissociation tissulaire. — Chaque lot d'embryons, après fragmentation aux ciseaux, est soumis à une dissociation enzymatique. L'action de la trypsine, utilisée aux concentrations habituelles et à 37°C, ne doit pas se prolonger au-delà de 30 mn.

c. Milieu de culture. — La composition du milieu de culture en ions, sucres et acides aminés, comme celle de la solution physiologique de dissection, ont été établies en fonction des données biochimiques qu'on possède sur l'hémolymphe des Blattes. Par contre, l'apport nécessaire en protéines et polypeptides est uniquement assuré par l'incorporation au milieu de 10 %



Cultures de cellules embryonnaires de Blattes.

Fig. 1. — Ilot cellulaire résultant de la deuxième vague de migration. 25e jour de culture (G × 600). *n*, noyau, v. h., voile hyaloplasmique.

Fig. 2, *a*, *b* et *c*. — Trois étapes d'une mitose. 18e jour de culture (G × 720). ex., explant.

de sérum de veau fœtal. Une publication ultérieure détaillera tous les éléments ayant présidé à l'établissement de la formule définitive du milieu. Dès à présent, on doit préciser qu'il respecte deux caractéristiques importantes des Blattes :

1° la pression osmotique, d'une valeur élevée ($\Delta > -0{,}8^{\circ}C$), est essentiellement assurée par une forte teneur en chlorures (150 méquiv d'ions Cl^- par litre [5]; ce qui est inhabituel chez les Insectes;

2° le pH est relativement basique (7,5). Aussi est-on amené, pour éviter la précipitation des ions Ca^{++}, à substituer des phosphites aux phosphates dans le milieu de culture [6].

d. Conditions de culture. — Les récipients utilisés sont du type de ceux décrits par Hirumi et Vago [7]; ils permettent une surveillance assez bonne des cultures, en contraste de phase, avec un microscope inversé. La température de l'étuve est fixée à 26°C et le milieu changé chaque semaine.

RÉSULTATS. — Dès les premières heures de la mise en culture, on observe la fixation, sur la lamelle de verre constituant le fond du récipient, des fragments tissulaires ou cellules isolées sous l'effet de l'action trypsique. Les jours suivants s'amorcent de nombreuses migrations à partir de tous les amas. Ces éléments sont très polymorphes.

Beaucoup plus intéressante est une deuxième poussée cellulaire qui se manifeste, avec régularité dans l'ensemble des cultures, au-delà du 11e jour. Il se forme des ponts unissant en réseaux les différents fragments et les cellules assez homogènes qui les constituent ont un aspect de fibroblastes. Certaines s'organisent en petits îlots (*fig.* 1). Les divisions cellulaires sont alors relativement nombreuses, avec des images mitotiques parfaitement normales (*fig.* 2). Dans toutes les cultures, la vie se maintient aisément au-delà du premier mois.

Les résultats de l'observation ne varient pas de façon sensible avec l'âge des embryons utilisés. Par contre, l'état initial de dissociation des fragments et la densité de leur répartition sur le fond du récipient semblent exercer une certaine influence.

Il est intéressant de souligner que ces cellules en culture marquent vers la 5e semaine une tendance à la polyploïdie. On remarque fréquemment des groupes de cellules « géantes » qui continuent à se diviser activement. Leurs très nombreux chromosomes s'attardent longuement en métaphase mais la fin de la mitose a lieu normalement.

Pendant toute la durée des cultures « primaires » et avec une régularité certaine, les cellules embryonnaires de Blatte ont montré des signes évidents d'activité. Par la durée relative de leur existence, elles permettent d'envisager l'obtention de véritables souches cellulaires et constituent déjà en soi un matériel d'étude très favorable.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) T. D. C. GRACE, *Nature*, 195, 1962, p. 788-789.
(2) W. P. LARSEN, *Life Sc.*, 3, 1964, p. 103-106.
(3) J. REHACEK et J. PESEK, *Acta Vir.*, 4, 1960, p. 241-245.
(4) E. P. MARKS et J. P. REINECKE, *Science*, 143, 1964, p. 961-963.
(5) VAN K. ASPEREN et VAN I. ESCH, *Arch. Neerl. Zool.*, 11, 1956, p. 342-360.
(6) H. E. ROBERTSON et P. D. BOYER, *Arch. Biochem. Biophys.*, 62, 1956, p. 396-401.
(7) H. HIRUMI, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 22, 1963, p. 113-115.

(*Laboratoire de Biologie animale, VI, C. P. E. M., Faculté des Sciences,* 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régénération postérieure en l'absence du cerveau et des segments antérieurs chez* Eisenia fœtida. Note de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez *Eisenia fœtida* la régénération caudale au niveau du 62e segment ne nécessite pas la présence du cerveau, du ganglion sous-œsophagien et des 20 premiers ganglions de la chaîne nerveuse. A un niveau d'amputation très postérieur, le régénérat caudal s'édifie chez certains individus en l'absence des centres nerveux antérieurs, mais le pourcentage des vers qui régénèrent est plus élevé lorsque les centres nerveux et les segments antérieurs sont présents.

Chez les Oligochètes Lumbricidés qui régénèrent leur partie postérieure en diapause, vers amphodynames de Michon (1), la régénération postérieure n'est pas sous la dépendance des centres nerveux antérieurs; elle s'effectue, en effet, sans que la présence du cerveau et du ganglion sous-œsophagien soit nécessaire, d'après les travaux de Saussey (2) chez *Allolobophora icterica*, de Gallisian (3) chez *Eophila dollfusi* et d'après nos observations chez *Eophila pyrenaica* [Juberthie et Meštrov (4)]. De plus, la partie antérieure de la chaîne nerveuse n'est pas nécessaire à la régénération caudale d'*E. pyrenaica*, les 70 premiers segments pouvant être éliminés. Enfin, dans les ganglions de la chaîne nerveuse qui précèdent le niveau de l'amputation postérieure, des modifications progressives de l'activité de certains types de cellules neurosécrétrices, des cellules de la neuroglie et de certains neurones banaux, ont été notées chez *E. pyrenaica.* Ces observations jointes aux nombreux travaux qui ont démontré l'intervention de la chaîne nerveuse dans la régénération nous ont conduit à émettre l'hypothèse qu'un produit de sécrétion, activateur de la régénération postérieure, pouvait être localisé dans la dizaine de ganglions de la chaîne nerveuse qui précède le niveau de l'amputation, et non dans les centres nerveux antérieurs.

Chez les Lumbricidés qui régénèrent sans diapause, vers homodynames de Michon, il est admis [Durchon (5), Laverach (6), Saussay (7)] à la suite des expériences de Hubl (8) chez *Lumbricus terrestris* et *Eisenia fœtida* que la présence du cerveau de même que celle du ganglion sous-œsophagien est indispensable à la formation d'un régénérat postérieur. Chez une des espèces étudiées par Hubl (*E. fœtida*), Gates (9), cependant, a obtenu des régénérats postérieurs à partir de tronçons de vers, composés de 10 à 40 segments, dépourvus de cerveau, de ganglion sous-œsophagien et des premiers segments de la chaîne nerveuse.

Il est à remarquer que Gates n'obtient un régénérat postérieur que pour des amputations faites en avant du 90e segment, et que Hubl a amputé les 10 derniers segments; il est donc possible que le niveau de l'amputation postérieure soit responsable des résultats différents obtenus par ces deux auteurs. J'ai repris ces expériences chez *E. fœtida* pour essayer

de trancher cette question, et pour rechercher si la régénération postérieure à certains niveaux d'amputation ne serait pas indépendante des sécrétions des centres nerveux antérieurs.

Étude expérimentale. — Elle est faite chez des vers adultes, élevés à 17-18°C; les séries expérimentales suivantes ont été réalisées :

1° *Première série d'expériences.* — *a.* Série témoin. Amputation postérieure au niveau du 62e segment (30e segment après le clitellum), chez 10 vers, sans anesthésie préalable ou anesthésiés dans une solution de chlorétone à 2 ‰.

b. Amputation postérieure au niveau du 62e segment, faisant immédiatement suite aux opérations suivantes :

— Ablation des ganglions cérébroïdes chez 20 vers anesthésiés.

— Amputation des 7 premiers segments chez 20 vers non anesthésiés.

— Amputation des 24 premiers segments chez 10 vers non anesthésiés.

— Section du régénérat antérieur 8 jours après l'amputation des 7 premiers segments, chez 15 vers non anesthésiés.

2° *Seconde série d'expériences.* — *a.* Série témoin. Amputation des 10 derniers segments, chez 10 vers non anesthésiés.

b. Amputation des 10 derniers segments, immédiatement après les opérations suivantes :

— Ablation des ganglions cérébroïdes chez 10 vers anesthésiés.

— Amputation des 24 premiers segments chez 10 vers non anesthésiés.

— Amputation des 62 premiers segments chez 48 vers non anesthésiés.

Les vers sont mis sur du papier Joseph gorgé d'eau; les tronçons de vers ne peuvent s'alimenter et leur tube digestif se vide; les vers privés de cerveau s'alimentent mais moins que dans leur milieu normal.

Résultats :

Type d'opération.	Nombre d'exemplaires.	Régénérat postérieur (%).	Nombre de segments régénérés.	Régénération antérieure.
a. Témoins :				
Amputation au 62e segment	10	100	20 à 40	
b. Amputation au 62e segment :				
Ablation du cerveau	20	100	20 à 35	+ +
Amputation des 7 premiers segments	20	90	14 à 40	+ +
Amputation des 24 premiers segments	10	100	10 à 31	—
Résection du régénérat antérieur 8 jours après amputation de 7 segments	15	95	18 à 32	+
a. Témoins :				
Amputation des 10 derniers segments	10	70	2 à 7	
b. Amputations des 10 derniers segments :				
Ablation du cerveau	10	20	7 et 14	+ +
Amputation des 24 premiers segments	10	40	4 à 8	—
Amputation des 62 premiers segments	48	20	1 à 4	—

a. Les vers privés de cerveau, des 7 ou des 24 premiers segments (ce qui les prive de ganglion sous-œsophagien et d'un nombre plus ou moins élevé de ganglions de la chaîne nerveuse), et amputés au niveau du 62e segment, forment un régénérat postérieur dans 90 à 100 % des cas. Ce régénérat, toujours hypomérique, est composé, cependant, d'un nombre assez élevé de segments (10 à 40).

Une semaine environ après l'amputation des 7 segments antérieurs, le régénérat postérieur et le régénérat antérieur deviennent visibles et le système nerveux est en voie de régénération. Deux semaines environ après l'opération, chaque régénérat a la forme d'un petit cône, le postérieur étant un peu plus développé que l'antérieur. Le cerveau et le ganglion sous-œsophagien sont régénérés, mais ils ne sont formés que de petites cellules indifférenciées et toutes semblables. Cinq à six semaines après l'opération, le régénérat postérieur est très grand, ses segments sont larges et présentent une bande colorée. Dans le régénérat antérieur, hypomérique, les cellules neurosécrétrices *a* et *b* sont présentes et des traînées de neurosécrétion le long des axones moniliformes des cellules *a* commencent à apparaître. Cette chronologie de la régénération du système nerveux antérieur est identique à celle décrite par Mme Herlant-Meewis [10]. Ces observations montrent que le régénérat postérieur se forme avant que les cellules neurosécrétrices et les neurones des centres nerveux antérieurs soient différenciés.

Les expériences de section du petit cône de régénération antérieur présent 8 jours après la première amputation confirment l'absence d'influence des cellules neurosécrétrices des centres nerveux antérieurs sur la régénération caudale; la différenciation du régénérat caudal se poursuit, en effet, normalement, après ces résections.

Enfin, la formation d'un régénérat caudal après amputation à un niveau suffisamment postérieur pour qu'il ne se forme aucun régénérat antérieur montre clairement que les cellules qui reconstituent les centres nerveux antérieurs ne déterminent pas, ni avant leur différenciation ni après leur différenciation en neurones et en cellules neurosécrétrices, la formation du régénérat caudal au niveau du 62e segment.

En conclusion de cette première série d'expériences, la formation d'un régénérat postérieur au niveau du 62e segment ne nécessite pas la présence du cerveau, ni celle du ganglion sous-œsophagien et des premiers ganglions de la chaîne nerveuse. Il est donc possible que, chez cette espèce comme chez *Eophila pyrenaica*, les sécrétions des ganglions de la chaîne nerveuse proches du niveau de l'amputation postérieure interviennent dans la régénération caudale.

b. Le niveau de l'amputation semble avoir une influence sur la fréquence des régénérats caudaux; le pourcentage des individus qui régénèrent est, en effet, un peu moins élevé après ablation des 10 derniers segments que dans les cas d'amputation à un niveau plus antérieur (62e segment).

L'ablation du cerveau, des 24 ou des 62 premiers segments, après amputation des 10 derniers segments, diminue la fréquence des régénérats caudaux, mais ne supprime pas toute régénération caudale, 40 à 20 % des vers régénérant. Rappelons qu'Hubl avait obtenu la suppression de toute régénération caudale dans ses expériences faites sur trois espèces mélangées.

Le régénérat est hypomérique, excepté chez un ver; le nombre des segments régénérés est petit (1 à 4) chez les vers privés des 62 premiers segments et formés de 18 à 32 segments seulement.

Conclusion de cette seconde série d'expériences : A un niveau d'amputation très postérieur, moins favorable à la régénération caudale, un régénérat caudal se forme chez un petit nombre des individus privés du cerveau, ou des segments renfermant le cerveau, le ganglion sous-œsophagien et les 20 ou les 58 premiers ganglions de la chaîne nerveuse; le nombre des vers qui régénèrent est cependant plus élevé lorsque les centres nerveux et les segments antérieurs sont présents.

Conclusions. — L'interprétation de Hubl selon laquelle la régénération caudale serait sous la dépendance des sécrétions du cerveau et du ganglion sous-œsophagien ne s'applique pas aux *Eisenia fœtida* amputés à un niveau antérieur à celui qu'il a utilisé.

La régénération caudale est plus vraisemblablement sous la dépendance des sécrétions des ganglions de la chaîne nerveuse proches du niveau de l'amputation chez les espèces à diapause (*Eophila pyrenaica*, notamment) et chez l'espèce homodyname *Eisenia fœtida* lorsque le niveau de l'amputation n'est pas très postérieur; dans certains cas particuliers seulement, niveau d'amputation très postérieur chez *E. fœtida*, le cerveau et le ganglion sous-œsophagien seraient le plus souvent nécessaires à la formation d'un régénérat postérieur; leur rôle pourrait n'être que complémentaire de celui de la chaîne.

(1) *Thèse*, Poitiers, 1954.
(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.
(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1158.
(4) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 991.
(5) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, n° 5, 1961, p. 547-568.
(6) *The Physiology of Earthworms*, Pergamon Press.
(7) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4078.
(8) *Arch. Entw.*, 149, 1956, p. 73-87.
(9) *Biol. Bull. W. H.*, 99, 1950, p. 425-438.
(10) *Bull. biol. Fr. Belg.*, 85, n° 4, 1961, p. 695-730.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOPHYSIQUE QUANTIQUE. — *Sur l'association des bases puriques et pyrimidiques en solution* [1]. Note de MM. **Bernard Pullman**, **Pierre Claverie** et Mme **Jacqueline Caillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ts'o et coll. [[2] à [7]] ont étudié récemment par des mesures des coefficients osmotiques, des coefficients d'activité molaire et des solubilités, les interactions et les associations des bases libres ou éventuellement de leurs nucléosides en solution. Ces associations paraissent être des superpositions dans des plans parallèles à une distance de 3-4 Å, et offrent ainsi la possibilité d'une étude des forces opérant dans de tels arrangements. Outre son intérêt propre, une telle étude peut contribuer à l'élucidation de la nature des forces assurant la stabilité de la structure en double hélice des acides nucléiques. En effet, il paraît établi aujourd'hui que la source principale de cette stabilité réside dans les interactions s'exerçant entre les paires de bases superposées.

Parmi les principaux résultats obtenus par Ts'o et coll., il faut signaler la plus grande tendance à l'autoassociation des purines par rapport aux pyrimidines et l'augmentation de la tendance à l'autoassociation par la substitution du méthyle sur la purine (en C_6) et du brome sur l'uracile (en C_5). Les études de résonance nucléaire magnétique paraissent suggérer dans le cas de la purine une superposition telle que *en moyenne* les noyaux hexagonaux sont au-dessus l'un de l'autre et de même pour les noyaux pentagonaux (recouvrement partiel) [8].

Parmi les différentes forces susceptibles d'être mises en jeu dans ces interactions [9], une des plus importantes est représentée par les forces de Van der Waals-London. Nous avons évalué la grandeur de ces forces opérant dans de telles associations (en nous limitant aux associations bimoléculaires) dans deux approximations différentes : 1° dans l'approximation classique en additionnant les interactions dipôle-dipôle, $F_{\mu\mu}$, dipôle-dipôle induit $F_{\mu\alpha}$, et les forces de London, F_L [10] et 2° en prenant en considération non pas les moments dipolaires des bases mais les charges nettes sur les atomes « monopôles », en sommant donc les interactions monopôles-monopôles, $F_{\rho\rho}$, monopôles-dipôle induit, $F_{\rho\alpha}$, et F_L, approximation qui paraît *a priori* plus plausible compte tenu de la faible valeur de la distance intermoléculaire par rapport aux dimensions mêmes des molécules mises en jeu. Les interactions ont été considérées à une distance uniforme de 4 Å entre les plans parallèles et pour différentes orientations mutuelles : rotations autour de l'axe passant par les points de localisation des dipôles, translation dans les plans du cycle, etc. Parmi les positions particulièrement significatives signalons *l'antiparallélisme* (dipôles orientés

à 180°) et le *retournement*, obtenu par la rotation d'une des bases de 180° autour de l'axe situé dans le plan du cycle et perpendiculaire au vecteur moment dipolaire en son point de localisation. Les tableaux I et II indiquent les résultats obtenus pour les arrangements correspondant aux minimums d'énergie, c'est-à-dire aux maximums d'interaction.

TABLEAU I.

Interactions dans l'approximation des dipôles
(en kcal/mole).

Composé.	Orientation relative.	$F_{\mu\mu}$.	$F_{\mu\alpha}$.	F_L.	F_{total}.
Purine.........	Antiparallélisme ou retournement	− 3,88	−0,93	−4,75	− 9,56
6-méthylpurine.	» »	− 4,68	−1,18	−6,13	−11,99
Uracile........	» »	− 2,90	−0,60	−3,36	− 6,86
5-bromouracile.	» »	− 3,45	−0,76	−4,69	− 8,90
Cytosine.......	» »	−11,34	−2,23	−3,61	−17,18

TABLEAU II.

Interactions dans l'approximation des monopôles
(en kcal/mole).

Composé.	Orientation relative.	$F_{\rho\rho}$.	$F_{\rho\alpha}$.	F_L.	F_{total}.
Purine.........	Antiparallélisme	−1,26	− 3,50	−4,75	− 9,51
	Retournement + rotation de 45°	−1,41	− 3,16	−4,71	− 9,28
6-méthylpurine.	Antiparallélisme	−1,46	− 4,12	−6,13	−11,71
	Retournement + rotation de 45°	−1,93	− 5,87	−5,14	−12,94
Uracile........	Antiparallélisme	−1,05	− 2,69	−2,44	− 6,18
	Retournement + rotation de 315°	−1,21	− 2,26	−2,90	− 6,57
5-bromouracile.	Rotation de 135°	−0,53	− 4,49	− 3,96	− 8,98
	Retournement	−1,42	− 3,47	−4,69	− 9,58
Cytosine.......	Antiparallélisme	−4,49	−10,71	−3,61	−18,81
	Retournement	−4,65	−10,83	−3,61	−19,09

Les résultats obtenus indiquent que les énergies d'interaction sont du même ordre de grandeur dans les deux approximations, bien qu'il convienne de souligner que $E_{\rho\rho} < E_{\mu\mu}$ alors que $E_{\rho\alpha} > E_{\mu\alpha}$. Il faut aussi signaler que la position correspondant au maximum d'interaction est moins critique dans l'approximation des monopôles que dans l'approximation des dipôles. Ainsi par exemple dans le cas de la purine, dans l'approximation des monopôles, l'énergie totale reste comprise entre − 9,16 et − 9,18 kcal/mole pour des translations de 1 Å dans toutes les directions par rapport à la position du maximum d'interaction, alors que la décroissance de l'interaction est beaucoup plus prononcée dans l'approximation des dipôles. Le calcul rend compte, dans l'ensemble, de la tendance relative des bases à l'autoassociation avec toutefois l'exception de la cytosine pour laquelle il paraît prévoir une tendance trop forte (résultat lié au grand moment dipolaire de la cytosine). Dans l'ensemble aussi les valeurs

absolues des énergies d'interaction sont nettement plus élevées que les valeurs expérimentales. Ces divergences entre la théorie et l'expérience peuvent provenir de plusieurs causes. En premier lieu, les expériences ont souvent été faites sur des nucléosides alors que les calculs se réfèrent aux bases libres. En second lieu, il convient de ne pas oublier les approximations du calcul, qui négligent, par exemple les répulsions à courte distance. La position d'équilibre exacte n'est donc pas déterminée pour chaque cas mais une distance moyenne de 4 Å est adoptée. Or de faibles variations de celle-ci modifient l'énergie de façon appréciable. Finalement, il convient aussi de retenir que les forces d'interaction peuvent comporter d'autres composantes (9).

(1) Ce travail a bénéficié de la Convention 61-FR-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie) et de la subvention CY 03073-08 du Public Health Service des États-Unis (National Cancer Institute).

(2) P. O. P. Ts'o, G. K. Helmkamp et C. Sander, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 686.

(3) P. O. P. Ts'o, I. S. Melvin et A. C. Olson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1289.

(4) P. O. P. Ts'o et P. Lu, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 51, 1964, p. 17.

(5) P. O. P. Ts'o et S. I. Chan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4176.

(6) P. O. P. Ts'o, S. I. Chan, M. P. Schweizer et G. K. Helmkamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4182.

(7) J. Bonner et P. O. P. Ts'o dans *The nuclehistones* (Bonner et Ts'o éditeurs), Holden-day Inc., San Francisco, 1964, p. 149.

(8) O. Jardetzky, *Biopolymers Symposia*, n° 1, 1964, p. 501.

(9) A. Pullman et B. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley Interscience, New York, 1963; B. Pullman dans *Molecular Biophysics* (édité par B. Pullman et M. Weissbluth), Academic Press (sous presse).

(10) Cette approximation a servi à H. De Voe et I. Tinoco Jr. (*J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 500) pour un calcul approché de telles interactions dans les acides nucléiques.

(*Institut de Biologie Physicochimique,*
13, *rue Pierre Curie, Paris,* 5e.)

BIOPHYSIQUE. — *Étude par diffraction des rayons X de la fixation* in vivo *du strontium dans la substance minérale osseuse.* Note de M. **Charles-Albert Baud** et Mme **Mina Moghissi-Buchs**, présentée par M. Albert Policard.

L'analyse radiocristallographique d'os de souris alimentées avec un régime riche en strontium prouve que le strontium est incorporé dans le réseau cristallin de la substance minérale osseuse.

On sait qu'une partie du strontium ingéré est retenue dans l'organisme, où elle se fixe presque exclusivement dans le squelette. La question se pose de savoir si le strontium est incorporé *in vivo* dans le réseau cristallin de la substance minérale osseuse, comme cela a été démontré déjà pour le fluor par Baud et Slatkine ([1]), ou s'il est simplement adsorbé.

Pour étudier ce problème, nous avons utilisé une portée de souris blanches répartie en trois lots; les souris du premier lot (A et B) ont reçu le régime riche en strontium préconisé par Schmid ([2]), pendant deux mois à partir du sevrage; celles du deuxième lot (C et D) ont été traitées de même, mais pendant quatre mois; celles du troisième lot, soumises à un régime normal pendant quatre mois, ont servi de témoins. Les souris ont été ensuite sacrifiées, et leurs squelettes séparés des parties molles par traitement dans une solution de papaïne à 10 % à pH 7,5 à la température de 37° pendant 24 h; les os ont été ensuite lavés, séchés à la température du laboratoire, dégraissés et réduits en poudre au mortier d'agate.

Une partie de la poudre ainsi obtenue a servi pour la mesure, par diffraction des rayons X, du paramètre *a* de la maille élémentaire des cristaux de la substance minérale osseuse, suivant la méthode de Baud et Slatkine ([1]). Le reste, après calcination à 900° pendant 2 à 4 h, a été préparé selon les indications de Roberts ([3]) pour le dosage du strontium et du calcium par spectrométrie du rayonnement X de fluorescence.

Tableau I.

Souris.	*a* (Å).	Atomes Sr % (*).
A	9,479 ± 0,004	9,11
B	9,482 ± 0,007	10,08
C	9,479 ± 0,009	9,69
D	9,489 ± 0,005	9,18
Témoins	9,4334 ± 0,0016	<0,1

(*) Atomes Sr % signifie $\frac{\text{Atomes grammes de Sr}}{\text{Atomes grammes de Sr} + \text{atomes grammes de Ca}} \times 100$, et représente le pourcentage d'atomes de calcium remplacés par des atomes de strontium dans la substance minérale osseuse.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessus. On constate d'abord que le paramètre *a* est nettement plus grand dans les échantillons provenant des souris traitées au strontium que chez les témoins.

Cet allongement du paramètre *a* prouve que le strontium a bien été incorporé *in vivo* à l'intérieur du réseau cristallin de la substance minérale osseuse, et non pas seulement adsorbé. D'autre part, les valeurs mesurées montrent que le paramètre *a* est plus long que dans les hydroxylapatites synthétiques mixtes strontio-calciques renfermant la même quantité de strontium, étudiées par Lagergren et Carlström (4) et par Collin (5); par contre, elles correspondent tout à fait à une apatite strontio-calcique carbonatée, car il a été démontré par Akhavan-Niaki, Montel et Wallaeys (6) que les apatites strontiques ont un paramètre *a* encore plus long lorsqu'elles sont carbonatées. Cela constitue un nouvel argument en faveur de la nature carbonato-apatitique de la substance minérale osseuse.

Cette constatation d'une incorporation du strontium par substitution au calcium dans le réseau cristallin de la substance minérale osseuse *in vivo*, qui n'avait pas pu être faite jusqu'ici malgré les tentatives de Glas et Lagergren (7), est extrêmement importante. Elle amène en effet à considérer sous un jour nouveau et nettement défavorable le problème de la mobilisation et de l'élimination du strontium fixé dans l'organisme.

(1) C. A. Baud et S. Slatkine, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1801.
(2) A. Schmid, *Hoppe-Seyler's Zschr. physiol. Chem.*, 326, 1961, p. 177-196.
(3) W. M. B. Roberts, *Nature*, 183, 1959, p. 887-888.
(4) C. Lagergren et D. Carlström, *Acta Chem. scand.*, 11, 1957, p. 545-550.
(5) R. L. Collin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5275-5278.
(6) A. N. Akhavan-Niaki, G. Montel et R. Wallaeys, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.
(7) J.-E. Glas et C. Lagergren, *Bioch. Biol. sper.*, 1, 1961, p. 25-28. *Acta path. microbiol. scand.*, 51, suppl., 144, 1961, p. 51-52.

(*Institut de Morphologie,
Faculté de Médecine, Genève, Suisse.*)

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Sur les réactions des cellules stomatiques au rayonnement ultraviolet proche en présence ou en absence du gaz carbonique.* Note (*) de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

Les expériences sur les effets de l'ultraviolet proche de 364 et 390 nm ont montré qu'en présence du gaz carbonique seules les radiations de 390 nm sont capables de provoquer l'ouverture de l'ostiole, à condition que leur énergie ne soit pas trop forte. En absence du gaz carbonique l'ouverture n'est empêchée par les ultraviolets 364 et 390 nm que pour de fortes énergies, au-dessus de 40 000 et 75 000 ergs/cm²/s respectivement.

L'influence des diverses radiations du visible sur les mouvements stomatiques est assez bien connue [(1), (2), (3)]. Quelques rares indications se trouvent aussi sur l'ultraviolet germicide, qui provoque une fermeture rapide des stomates (4). Mais rien n'est publié à notre connaissance, sur les effets de l'ultraviolet proche. Bonnier et Mangin (5) ont prétendu que la photosynthèse est possible dans l'ultraviolet absorbé par la chlorophylle. L'intervention de la photosynthèse dans l'ouverture des stomates à la lumière étant généralement admise, on pouvait se demander si l'ultraviolet proche serait capable de provoquer l'ouverture des ostioles ou s'il exercerait sur les cellules stomatiques des effets nuisibles.

Nous avons cherché à répondre à ces questions en utilisant des rayonnements de 364 et 390 nm d'énergies définies. Bien que les deux plantes traitées, *Echinodorus ranunculoides* L. et *Veronica beccabunga* L. soient systématiquement fort éloignées, elles ont montré vis-à-vis de l'ultraviolet proche des comportements stomatiques comparables, aussi ne transcrironsnous que les résultats chiffrés obtenus avec l'une d'elles, *Echinodorus ranunculoides* L.

Lorsque des feuilles isolées sont maintenues à l'obscurité en chambre humide, à 20°C, pendant 15 h, leurs stomates sont fermés. On peut les faire ouvrir soit en les exposant à la lumière, soit en les laissant à l'obscurité, mais en absence du CO_2 de l'air. 3 h 30 mn après le début de l'élimination de CO_2, la largeur de l'ostiole est passée de 1 à 12 μ, et le potentiel osmotique des cellules stomatiques, mesuré par la plasmolyse limite (O_{pl}) et exprimé en molécule de glucose, passe de 0,33 à 1,3; ces mesures et les suivantes ont été effectuées sur des coupes paradermales épaisses. Les résultats des expériences avec l'ultraviolet sont transcrits dans le tableau (I).

Dans une première série d'expériences nous avons recherché si ces radiations sont capables, comme les radiations bleues par exemple, de provoquer l'ouverture des ostioles en atmosphère normalement pourvue en CO_2. Après le prétraitement à l'obscurité indiqué plus haut, les feuilles étaient soumises à des rayonnements ultraviolets d'énergies déterminées, pendant 3 h 30 mn. Le tableau montre que dans l'atmosphère contenant

du CO_2 l'ouverture des ostioles a pu être obtenue avec l'ultraviolet 390 nm pour des énergies comprises entre 5 000 et 15 000 ergs/cm²/s. Après 3 h 30 mn d'irradiation ultraviolette de 364 nm, les ostioles se sont montrés fermés quelle que soit l'énergie utilisée.

TABLEAU I.

*Largeur de l'ostiole en microns et potentiel osmotique à la plasmolyse limite des stomates d'*Echinodorus ranunculoides L. *après l'action des radiations en présence ou en absence du gaz carbonique.*

	364.				390.			
	Largeur de l'ostiole (μ)		O_{pl} en mol. de glucose		Largeur de l'ostiole (μ)		O_{pl} en mol. de glucose	
Énergies (ergs/cm²/s).	avec CO_2.	sans CO_2.	avec CO_2.	sans CO_2.	avec CO_2.	sans CO_2.	avec CO_2.	sans CO_2.
5 000.........	1	11	0,3	1,3	4	12	0,7	1,3
10 000.........	0	11	0,35	1,3	9	12	0,9	1,3
20 000.........	1	12	0,28	1,3	2	10	0,3	1,28
30 000.........	1	12	0,3	1,3	1	10	0,3	1,2
40 000.........	0	10	0,3	1,3	1	10	0,28	1,2
50 000.........	0	5	0,2	0,4	0	10	0,2	1,0
75 000.........	0	0	–	–	0	8	0,2	0,7

Dans la dernière série d'expériences nous avons recherché le seuil de nocivité des radiations ultraviolettes utilisées. Pour ce qui est des cellules stomatiques, nous avons reconnu que l'ouverture de l'ostiole provoquée par l'élimination de CO_2 n'est empêchée par l'ultraviolet proche que pour des énergies très supérieures à celles qui sont réalisées dans la nature au niveau du tapis végétal; c'est seulement au-dessus de 40 000 ergs/cm²/s pour 364 nm et de 75 000 ergs/cm²/s pour 390 nm que l'ultraviolet perturbe ce délicat mécanisme de fonctionnement stomatique et empêche l'ostiole de s'ouvrir.

Nous avons également vérifié que les cellules épidermiques ordinaires qui passent pour plus fragiles que les cellules stomatiques ne montrent aucune lésion visible et se laissent plasmolyser normalement tant que l'énergie du rayonnement ultraviolet ne dépasse pas les seuils indiqués.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) A. KARVÉ, *Z. Botan.*, 49, 1961, p. 47-72.
(2) P. J. C. KUIPER, *Plant Physiol.*, 39, 1964, p. 952-955.
(3) I. MOURAVIEFF, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 105, 1958, p. 467-475.
(4) F. HERCIK, *Biol. Plant.*, 6, 1964, p. 70-72.
(5) G. BONNIER et L. MANGIN, *Comptes rendus*, 102, 1886, p. 123.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Université de Lyon, 16, quai Claude-Bernard, Lyon.*)

BIOCHIMIE. — *Étude comparative du taux des 17-cétostéroïdes dans le sang veineux périphérique, ovarien et surrénalien prélevé au cours d'implantations surrénalospléniques ou de surrénalectomies pour cancer mammaire évolué* (1). Note (*) de MM. **Marcel Dargent, Jacques-Sylvain Bourdin, René Saracino,** Mmes **Anna Seeman, Simone Poulain-Saez** et M. **Maurice Mayer** (2), présentée par M. Henri Bénard.

Il n'a pas été noté de différence significative dans le taux des 17-cétostéroïdes (17-C. St.) sanguins avant et après la préparation cortisonique et l'anesthésie. Le taux moyen des 17-C. St. dans le sang veineux ovarien et surrénalien a été trouvé plus élevé que celui relevé dans le sang veineux périphérique aussi bien chez les femmes réglées que chez les femmes ménopausées. Les différences sont significatives.

Depuis les travaux d'Huggins et Scott (3), il est connu que certains cancers du sein chez la Femme, ceux dits œstrogéno-dépendants, peuvent être améliorés par une double ovariectomie, complétée par une surrénalectomie bilatérale, supprimant ces sources naturelles d'œstrogènes. Diverses techniques chirurgicales ont alors été proposées afin d'obtenir le même résultat mais en évitant les inconvénients de la surrénalectomie bilatérale.

Au Centre Léon Bérard, depuis 1957, [(4) à (13)], toutes les fois que l'intervention a été techniquement possible, la surrénalectomie bilatérale a été remplacée chez les femmes atteintes de cancer mammaire en phase avancée par la transplantation surrénalo-splénique (T. S. S.) associée à la surrénalectomie droite (technique de M. Dargent et M. Mayer). Les deux interventions sont réalisées sous le couvert d'un traitement par la cortisone et l'ACTH (adréno-cortico-trophine hormone).

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la préparation cortisonique et de l'anesthésie sur le taux des 17-C. St. dans le sang veineux périphérique en utilisant notre technique habituelle (Seeman et Saracino (14), soumise au contrôle du rendement par la méthode de dilution isotopique (Bénard et Seeman) (15). On n'a pas relevé de différence significative entre la moyenne des 17-C. St. sanguins avant [$61,19 \pm 5,2$ (16) µg/100 ml] et après la préparation cortisonique et l'anesthésie ($64,42 \pm 6,0$ µg/100 ml) dans les 21 cas étudiés.

Nous avons séparé nos malades en deux groupes : *a*. 8 femmes réglées (tableau I); *b*. 14 femmes ménopausées ou castrées (tableau II).

Dans l'un et l'autre de ces deux groupes, le taux moyen des 17-C. St. dans le sang veineux ovarien est plus élevé que celui relevé dans le sang veineux périphérique. La différence est significative avec une probabilité pour l'hypothèse hasard inférieure à 0,02. En ce qui concerne le sang veineux surrénalien, sa teneur moyenne en 17-C. St. est également plus élevée que celle du sang veineux périphérique. La différence est significative

TABLEAU I.

Dosage simultané des 17-C. St. dans le sang veineux périphérique, le sang veineux ovarien, le sang veineux surrénalien.

Femmes réglées de 35 à 54 ans.

Sujets.	Intervention.	17-C. St. sanguins en µg/100 ml. Sang périph.	Sang surrén.	Sang ovarien.	Différence dans le taux des 17-C. St. entre sang ovarien et sang périph.	sang surrén. et sang périph.	sang ovarien et sang surrén.
Gu. 35 ans	Ov. + T.S.S.	58,0	142,0	150,0	92	84	8
La. 36 »	Ov. + Surr. G.	83,0	150,0	g. 131,0 d. 168,0	66,5	67	0
Pr. 38 »	Ov. + T.S.S.	33,0	107,0	g. 59,0 d. 45,0	19	74	— 55
Ju. 42 »	Hyst. tot. + Surr. bilatérale	22,0	68,0 55,0 } 61,5	126,0	106	41,5	64,5
We. 46 »	Ov. + T.S.S.	82,0	192,0	44,0	— 38	110	— 148
Ca. 48 »	T.S.S.	64,0	84,0	85,0	21	20	1
Fa. 48 »	Ov. bilat. + Surr. bilatérale	63,0	120,0	g. 280,0 d. 190,0	172	57	115
Ba. 54 »	Ov. + T.S.S.	45,0	116,0	g. 130,0 d. 113,0	76,5	71	5,5
Moyennes		56,0 ± 7,7	121,5 ± 14,2	120,3 ± 21,7	64,3 ± 22,5	65,5 ± 9,5	1,1 ± 28,7

Sang périphérique et sang surrénalien : $t = 3,9$ et $P < 0,01$.
Sang périphérique et sang ovarien : $t = 2,76$ et $P < 0,02$.

TABLEAU II.

Dosage simultané des 17-C. St. dans le sang veineux périphérique, le sang veineux ovarien, le sang veineux surrénalien. Femmes ménopausées de 46 à 61 ans.

		17-C. St. sanguins en µg/100 ml.			Différence dans le taux des 17-C. St. entre		
Sujets.	Intervention.	Sang périph.	Sang surrén.	Sang ovarien.	sang ovarien et sang périph.	sang surrén. et sang périph.	sang ovarien et sang surrén.
Ro. Castrée en 1958....	T.S.S.	69,0	232	-	-	+163	-
Fr....................	Ov. + T.S.S.	42,0	89,0	{ 95,0 / 85 }	+ 53	+ 47	+ 6
Do....................	Ov. + T.S.S.	89,0	102,0	92,0	+ 3	+ 13	— 10
De....................	Ov. + T.S.S.	58,0	135,0	76,0	+ 18	+ 77	— 59
Gu....................	Ov. + Surr. bilat.	123,0	{ 214,0 / 144,0 }	144,0	+ 22	+ 56	— 35
Ba....................	Ov. + Surr. G.	117,0	116,0	140,0	+ 23	0	+ 24
Ra....................	Ov. + T.S.S.	20,0	70,0	75,0	+ 55	+ 50	+ 5
Do....................	Ov. + T.S.S.	48,0	90,0	73,0	+ 25	+ 42	— 17
Kh....................	Ov. + Surr. bilat.	81,0	203,0	133,0	+ 52	+122	— 70
La....................	Ov. + T.S.S.	86,0	122,0	373	+291	+ 36	+255
Lu....................	Ov. + Surr. G.	91,0	-	{ g. 285,0 / d. 230,0 }	+166,5	-	-
Pl....................	Ov. + T.S.S.	60,0	g. 54,0	-	-	— 6	-
Ve....................	Ov. + T.S.S.	54,0	-	99,0	+ 45	-	-
Bo....................	-	55,0	48,0	83,0	+ 28	— 7	+ 35
Moyennes........................		70,9 ± 7,6	120 ± 16,6	137 ± 26,0	65,1 ± 25,0	49,4 ± 15,6	13,4 ± 26,6

Sang périphérique et sang surrénalien : $t = 2,8$ et $P < 0,01$.
Sang périphérique et sang ovarien : $t = 2,5$ et $P < 0,02$.

avec une probabilité pour l'hypothèse hasard inférieure à 0,01 aussi bien chez les femmes réglées que chez les femmes ménopausées.

La comparaison du taux moyen des 17-C. St. dans le sang veineux ovarien et dans le sang veineux surrénalien ne donne pas de différence significative. Une telle différence est du reste d'une étude malaisée car elle est influencée par les conditions de stase veineuse au moment des prélèvements.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut National de la Santé et de la Recherche médicale.

(2) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et de Mlles G. François et J. Cibaud.

(3) L. Huggins et W. W. Scott, *Ann. Surg.*, 122, 1945, p. 1031.

(4) M. Dargent, M. Mayer, P. Blondet et H. Chapuis, *Lyon Chirurgical*, 58, 1957, p. 641.

(5) M. Dargent et M. Mayer, *Acta, Union internationale contre le cancer*, 15, 1959, p. 1071.

(6) M. Dargent et M. Mayer, *Mémoires de l'Académie de Chirurgie*, 85, 1959, p. 112.

(7) S. Poulain, *Thèse de Doctorat*, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, 1959.

(8) M. Dargent, M. Mayer, E. Pommatau et S. Poulain, *Bull. Acad. nat. Méd.*, 144, 1960, p. 327.

(9) S. Poulain, M. Mayer et M. Dargent, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 541.

(10) M. Dargent, M. Mayer et S. Poulain, *Corso sup. di aggiora della terapia dei tum. della mammella. Milano*, 27 marzo-1 aprile 1961, p. 68.

(11) M. Mayer, S. Poulain et M. Dargent, *VIIIe Congrès international contre le cancer*, Moscou, juillet 1962.

(12) M. Dargent, M. Mayer, E. Pommatau et S. Poulain, *Acta, Union internationale contre le cancer*, 18, 1962, p. 941.

(13) N. Kempe, *Thèse de Doctorat*, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, 1962.

(14) A. Seeman et R. Saracino, *Acta Endocrinologica*, 37, 1961, p. 31.

(15) H. Bénard et A. Seeman, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1405.

(16) $\pm 5,2 = \pm s/\sqrt{n}$.

(*Centres de Lutte contre le Cancer :*
Centre Léon Bérard, Lyon, Rhône
et *Centre René Huguenin, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.*)

MICROBIOLOGIE. — *Toxinogenèse et sporulation chez* Clostridium histolyticum [1]. Note (*) de Mlle MADELEINE SEBALD et M. PIERRE SCHAEFFER, présentée par M. André-Romain Prévot.

La production d'une exotoxine par *Cl. histolyticum* est une étape biochimique précoce et nécessaire de sa sporulation; les conséquences possibles de cette observation sont envisagées.

Différents *Bacillus* produisent, lorsque leur croissance s'arrête, des espèces protéiques nouvelles, dont l'apparition dans le milieu de culture n'est pas due à la lyse des corps bactériens [[2], [3], [4]]. La production de l'une d'entre elles, une protéase de *B. subtilis*, est liée à la sporulation du bacille : tous les mutants incapables de la synthétiser ($Prot^-$), ou qui ne la synthétisent qu'avec retard ($Prot^{ret}$) sont asporogènes (Sp^-) et tous les clones sporogènes (Sp^+), sélectionnés par chauffage après traitement d'un mutant $Sp^- Prot^{ret}$ par un DNA transformant de type sauvage ($Sp^+ Prot^+$) sont $Prot^+$ [[5], [6]].

Par ailleurs, l'étude au microscope électronique de la sporulation permet, tant chez les *Bacillus* [[7], [8]] que chez les *Clostridium* [[9], [10]], de reconnaître six stades morphologiques distincts (numérotés de O à V), à chacun desquels une mutation peut bloquer le processus [[11], [12]]; les mutants, classés d'après le stade de blocage, sont ainsi appelés Sp_0^-, Sp_I^-, ..., Sp_V^-.

Revenant à la protéase de *B. subtilis*, alors que les mutants bloqués au stade II (Sp_{II}^-) ou à un stade ultérieur sont régulièrement $Prot^+$, on observe que les mutants $Prot^-$ et $Prot^{ret}$ sont tous Sp_0^-. De ces faits on conclut que la protéase (vraisemblablement requise pour que la sporulation progresse jusqu'à son terme) est produite au cours d'une étape précoce de la sporulation, antérieure à toute différenciation reconnaissable au microscope électronique [6].

Devant cette situation nous nous sommes demandé, par analogie, si la production des exotoxines de *Clostridium* n'était pas, elle aussi, liée à la sporulation du germe. L'expérience acquise avec les divers *Bacillus* nous ayant appris que les colonies Sp^- sont moins opaques que les colonies Sp^+, nous avons recherché des mutants à colonies transparentes chez plusieurs espèces toxinogènes de *Clostridium.* Les premiers mutants obtenus l'ont été chez *Cl. histolyticum*, une espèce connue pour produire une exoneurotoxine létale, dite toxine α. Le pouvoir toxinogène de ces mutants asporogènes sera comparé à celui de la souche sauvage.

Les colonies mutantes sont isolées en gélose profonde à partir de spores de la souche G. 54, préalablement irradiées (lumière ultraviolette, survie : 10^{-2}). Les cultures sont faites en bouillon VF, en anaérobiose

relative. Le titre en toxine α, déterminé par injection intraveineuse à des souris de 20 g, est exprimé en doses mortelles minimales (DMM) par centimètre cube du filtrat de culture. Le dosage avec un sérum antitoxique étalon, dû à Mlle A. Kréguer donne les mêmes résultats; cette concordance exclut l'existence dans les filtrats d'une activité toxique distincte de celle de la toxine α et due à une substance non antigénique. De plus, on sait que les diverses enzymes protéolytiques exocellulaires produites par *Cl. histolyticum* ne sont pas létales pour la Souris [(13), (14)].

Chez la souche sauvage, les spores thermorésistantes apparaissent 6 h après l'arrêt de la croissance, soit à t_6; le taux final de sporulation, atteint vers t_{13}, varie entre 20 et 65 %. Dans les filtrats, le titre en toxine α, maximal à t_4, atteint 600-640 DMM/cm³. Étudiée par immunoélectrophorèse (I. E.), selon la technique de Grabar et Burtin (15), la toxine brute montre deux composants, α_A et α_B, tous deux toxiques [(16); *voir* aussi (17), (18)]. A en juger par son phénotype, la souche sauvage est donc $Sp^+\alpha_A^+\alpha_B^+$.

Les cinq mutants Sp^- étudiés jusqu'ici forment deux groupes distincts (tableau ci-dessous). Les mutants (n°s 1 à 3) du premier groupe sont peu toxinogènes, le titre toxique de leurs filtrats, maximal à t_4, étant de 10-20 DMM/cm³ seulement. L'immunoélectrophorèse ne décèle dans leur surnageant que le composant α_B. Ces souches sont donc appelées $Sp^-\alpha_A^-\alpha_B^+$. Les deux mutants (n°s 4 et 5) formant le second groupe sont, eux, normalement toxinogènes, les deux composants α_A et α_B étant d'ailleurs présents dans leurs filtrats. Ces souches sont donc $Sp^-\alpha_A^+\alpha_B^+$. La signification de ces résultats n'apparaît que si l'on détermine le stade auquel la sporulation est bloquée chez les différents mutants.

Souches.	Taux de sporulation.	Titre toxique maximal (DMM/ml).	Lignes de précipitation par I. E.	Stade morphologique auquel la sporulation est bloquée.
Sauvage (Sp^+)	$20 \text{ à } 65.10^{-2}$	600 à 640	A + B	–
Sp^- n°s 1, 2, 3	$< 4.10^{-7}$	10 à 20	B	O
Sp^- n° 4	$< 4.10^{-7}$	600	A + B	II
Sp^- n° 5	$< 4.10^{-7}$	600	A + B	V
Réverses n°s 1 à 4 de Sp^- n° 3	$1 \text{ à } 5.10^{-2}$	100 à 200	A + B	–

Cette détermination a été faite, sous la direction de Mme A. Ryter, par M. H. Bayen, par l'examen au microscope électronique (8) des cultures ayant cessé de croître depuis 15 h au moins. Ces examens ont montré que les trois mutants du premier groupe sont bloqués au stade O, alors que, dans le deuxième groupe, le mutant n° 4 est bloqué au stade II et le n° 5 au stade V. Il semble donc très probable que la production de la protéine α_A est une étape biochimique nécessaire de la sporulation du germe, ayant lieu avant qu'aucune modification de la structure cellulaire ne soit décelable

au microscope électronique. On comprend alors que des mutants Sp^- « tardifs » (capables de dépasser le stade I) soient des producteurs normaux de toxine. L'interprétation proposée implique que des mutants réverses Sp^+, isolés par chauffage à partir de mutants du groupe I, retrouvent, en même temps que leur faculté de sporuler, celle de produire la protéine α_A. C'est effectivement ce qu'a montré l'expérience : des réverses partiels (ayant un taux de sporulation de 1 à 5 % seulement), isolés à partir du mutant n° 3, produisent par centimètre cube de filtrat de culture 100 DMM de toxine, dans laquelle on peut mettre en évidence par I. E. le composant α_A.

En conclusion, la toxine α_A de *Cl. histolyticum*, comme la protéase extracellulaire de *B. subtilis*, semble bien être produite à un stade très précoce de la sporulation et être requise pour la formation normale de spores. Il reste à déterminer si cette relation entre toxinogenèse et sporulation est générale chez les *Clostridium* toxinogènes. On peut s'attendre, en poursuivant les isolements et l'étude de *Clostridium* asporogènes, à trouver des souches productrices de toxines modifiées par mutation, ayant conservé leur antigénicité et leur spécificité sérologique mais perdu leur toxicité; il resterait à rechercher si certaines de ces « paratoxines » peuvent être substituées aux anatoxines comme vaccins. Il est enfin tentant de supposer que la toxine introduit, dans le métabolisme du *Clostridium* qui l'a produite, des perturbations semblables à celles déclenchées dans la cellule animale intoxiquée : le mode d'action de la toxine pourrait alors être étudié sur des bactéries en sporulation et non plus sur des cellules ou organismes animaux.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique.

(2) R. W. Bernlohr, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 538.
(3) M. Nomura et J. Hosoda, *J. Bact.*, 72, 1956, p. 573.
(4) S. Nishimura et M. Nomura, *Biochim. Biophys. Acta*, 30, 1958, p. 430.
(5) J. Spizizen, in *Spores* III, H. O. Halvorson, Burgess Publ. Co., 1964 (sous presse).
(6) J. Michel et P. Schaeffer, Résultats inédits.
(7) P. C. Fitz-James, *Colloque International du C. N. R. S.*, n° 124, Marseille, 1963.
(8) A. Ryter, *Ann. Inst. Pasteur*, 108, 1965, p. 40.
(9) T. Hashimoto et H. B. Naylor, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 647.
(10) P. C. Fitz-James, *J. Bact.*, 84, 1962, p. 104.
(11) A. Ryter, H. Ionesco et P. Schaeffer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3675.
(12) A. Ryter, G. Balassa et P. Schaeffer, en préparation.
(13) I. H. Lepow, S. Katz, J. Pensky et L. Pillemer, *J. Immunol.*, 69, 1952, p. 435.
(14) E. L. Howes, I. Mandl et S. Zaffuto, *J. Bact.*, 79, 1960, p. 191.
(15) P. Grabar et P. Burtin, *Immunoelectrophoretic analysis*, Elsevier Publ. Co., New York, 1964.
(16) M. Sebald, Résultats inédits.
(17) B. Björklung et A. Berengo, *Acta. Path. Microbiol. Scand.*, 34, 1954, p. 79.
(18) M. V. Ispolatovskaia, *J. Mikrobiol. Epidem. Immunobiol.*, 1, 1959, p. 58.

(*Service des Anaérobies et Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris*, 15e.)

MICROBIOLOGIE. — *Essai de classification de quelques marcescines.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et de Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les souches de *Serratia marcescens* élaborent habituellement des complexes de 2, 3 ou 4 marcescines : certaines d'entre elles sont plus ou moins étroitement apparentées aux colicines du groupe E; la plupart des autres, du moins celles qui sont actives sur *E. coli*, se rapprocheraient aussi des colicines de ce groupe par leurs propriétés générales.

Dans une Note précédente [1] nous avons signalé l'élaboration très fréquente par les *Serratia* de bactériocines (marcescines) qui comprennent généralement : 1° une fraction antibiotique qui est sensible à la trypsine, au chloroforme et qui agit nettement sur les *E. coli* (souches K_{12} ou B), mais faiblement (ou pas du tout) sur les *Serratia*. C'est la fraction 1, ou, en bref, Fr_1; 2° une fraction antibiotique qui résiste à l'action de la trypsine et à celle du chloroforme et qui n'est active habituellement que sur les *Serratia*. C'est la fraction 2 (Fr_2). Nous pensions donc que la plupart des souches de *Serratia* élaboraient au moins deux bactériocines différentes.

En 1962, Mandel et Mohn [[2], [3]] ont aussi fort bien décrit les propriétés générales des bactériocines synthétisées par 18 souches de *Serratia marcescens*; ils ont précisé que ces bactériocines qu'ils appellent colicines, se fixaient sur le même récepteur bactérien que celui de la colicine K; enfin, ils ont montré que leurs souches sont pluricolicinogènes et qu'elles élaborent par conséquent des variants de la colicine K. Toutes ces données nous ont incités à rechercher la spécificité d'action de quelques-unes de nos marcescines et à tenter de dresser une ébauche de classification de ces antibiotiques.

1. Afin de vérifier les données de Mandel et Mohn, nous avons recherché l'action de neuf souches de *Serratia marcescens* (en abrégé S. m.) (nos des souches : 38, 44, 45, 49, 51, 60, 5.390, 53.100 et 53.106) sur plus de 100 mutants d'*E. coli* B qui résistent à la colicine K. Quelques-uns de ces mutants n'étaient plus sensibles à ces antibiotiques comme l'ont constaté Mandel et Mohn, mais la plupart d'entre eux étaient inhibés par les marcescines considérées. Inversement, les mutants d'*E. coli* B qui résistaient à quelques-unes des souches précitées subissaient encore l'action létale de la colicine K. D'autre part, les souches *S. m.* 38, HY, *S. kilensis* 17-60 et *S. plymuthicum* 18-60 agissaient sur *E. coli* K_{12} résistante à la colicine K. Enfin, le sérum anticolicine K ne neutralisait pas les marcescines de la fraction 1 et de la fraction 2. Les diverses marcescines que nous avons étudiées, en particulier celles appartenant à la fraction 1, ne se fixent donc pas sur le récepteur bactérien de la colicine K.

2. Ces marcescines ont-elles des relations avec d'autres types de colicines ? En considérant leur gamme d'activité, la spécificité de leurs mutants résistants, leur neutralisation éventuelle par les sérums anticolicine B, E, I, K, L et P et les deux sérums antimarcescines préparés avec la fraction 1 de *S. m.* 5.390 et les marcescines totales ($Fr_1 + Fr_2$) de *S. m.* 44, il nous a été possible de préciser les rapports qui existent souvent, d'une part entre les marcescines des diverses souches, d'autre part entre quelques marcescines et la colicine E_1 ou les colicines du groupe E; nous avons pu ainsi définir quelques *types provisoires* de marcescines. Pour cette étude, nous nous sommes adressés à neuf souches de *S. m.* (n[os] 38, 44, 45, 49, 51, 60, 5.390, 53.106 et HY), une de *S. kilensis* (17-60) et une de *S. plymuthicum* (18-60).

a. S. m. HY : Cette souche n'a synthétisé pendant plusieurs mois qu'une fraction antibiotique active sur *E. coli* K_{12}; récemment, une activité antibiotique nette est apparue aux dépens de *S. kilensis* 17-60 et *S. plymuthicum* 18-60. L'une des marcescines de la fraction 1 élaborée par *S. m.* HY sélectionne des mutants d'*E. coli* K_{12} qui résistent souvent aux colicines du groupe E. Inversement, les mutants de *E. coli* K_{12} qui résistent aux colicines du groupe E perdent souvent leur sensibilité à la marcescine de *S. m.* HY. Bien que les six sérums anticolicine précités (en particulier le sérum anticolicine E) n'aient aucune action sur la marcescine de *S. m.* HY, la résistance croisée des mutants sélectionnés par celle-ci et les colicines du groupe E ainsi que les propriétés générales de cette marcescine (perte de l'action létale par le chloroforme, température d'inactivation, inductibilité par les ultraviolets, etc.) la rapprochent des colicines du groupe E. Nous la désignerons par le symbole $\neq Ea_1$ qui rappelle la parenté mais la non-identité de cette marcescine avec les colicines du groupe E. La souche HY élabore en outre une deuxième marcescine active sur *E. coli* K_{12} et qui n'est pas neutralisée par le « sérum 44 » (marcescine W). *S. m.* HY est très sensible à la plupart des marcescines de la fraction 2 produites par les diverses souches (exceptions : *S. m.* 5.389 et 5.390 n'ont aucune action sur *S. m.* HY).

b. S. m. 5.390 : Un sérum antimarcescine préparé avec la seule fraction 1 synthétisée par la souche n° 5.390 (que nous désignerons en abrégé « sérum 5.390 ») neutralise l'action antibiotique sur *E. coli* K_{12} de la souche HY. *S. m.* 5.390 élabore donc, comme *S. m.* HY, une marcescine du type $\neq Ea_1$; cette souche produit une deuxième marcescine qui n'a pas la spécificité d'action des colicines du groupe E; elle n'agit que sur *E. coli* B; nous la désignerons par la lettre X. Ces deux marcescines de la fraction 1 ne sont pas neutralisées par les sérums anticolicine; au surplus, *S. m.* 5.390 produit d'une manière inconstante une ou plusieurs marcescines actives sur les *Serratia*. Le « sérum 5.390 » neutralise aussi la marcescine de *S. m.* 44 qui est active sur *E. coli* B; inversement, le « sérum 44 » neutralise la marcescine de *S. m.* 5.390 qui est active sur *E. coli* B et celle

qui est active sur *S. kilensis* 17-60; en outre, le « sérum 44 » neutralise les marcescines de *S. m.* HY, *S. m.* 51 et *S. m.* 45; ces constatations suggèrent que la fraction 1 des marcescines produites par *S. m.* 45 et *S. m.* 51 comprend probablement la marcescine X de *S. m.* 5.390 qui est active sur *E. coli* B et que la fraction 1 élaborée par *S. m.* 44 est formée des marcescines $\# Ea_1 + X$.

c. *S. m.* 38, Fr_1 : Cette souche synthétise une marcescine qui sélectionne des mutants de *E. coli* K_{12} résistant souvent aux colicines du groupe E; inversement, *E. coli* K_{12} qui résiste aux colicines du groupe E n'est souvent plus sensible à la marcescine de *S. m.* 38; l'action létale de cette marcescine pour *E. coli* K_{12} est neutralisée par les sérums anticolicine E_1, L et P (le sérum anticolicine P neutralise toutes les colicines sauf H, K et V; le sérum anticolicine L neutralise les colicines B, C, L et les colicines du groupe E); en outre, la marcescine de *S. m.* 38 n'agit pas sur la souche CL 136 de *E. coli* K_{12} productrice de la colicine E_1, alors qu'elle agit sur la souche CL 137 qui produit la colicine E_2. La marcescine de *S. m.* 38 est donc étroitement apparentée à la colicine E_1; nous la désignons d'après la nomenclature que nous avons proposée sous le nom de marcescine (E_1) (elle se différencie toutefois de la colicine E_1 par sa résistance à l'action dénaturante de l'urée 7 M). Si l'étude antigénique par le sérum anticolicine E (et les autres sérums anticolicine) du surnageant antibiotique produit par *S. m.* 38 est faite sur *E. coli* B, on n'observe alors aucune neutralisation de l'action létale : la souche *S. m.* 38 élabore donc une deuxième marcescine active sur *E. coli* B (et non sur *E. coli* K_{12}) et différente de la marcescine (E_1); comme nous ignorons la spécificité de cette marcescine, nous la désignerons provisoirement par la lettre T (les mutants de *E. coli* B qui résistent à *S. m.* 38 ne sont souvent plus sensibles à la colicine E_2 mais l'inverse ne se produit pas). — *S. m.* 38, Fr_2 : *S. m.* 38 produit deux marcescines actives sur les *Serratia* : 1° l'une qui est neutralisée par le « sérum 5.390 » est probablement voisine de $\# Ea_1$; toutefois, contrairement à la marcescine $\# Ea_1$, elle n'agit pas sur *E. coli* K_{12}, mais sur *S. m.* HY et *S. plymuthicum* 18-60; nous la désignerons par $\# Ea_2$; 2° l'autre qui n'est pas neutralisée par le « sérum 5.390 » lorsqu'on titre le mélange des marcescines et de sérum sur la souche *S. kilensis* 17-60. Cette quatrième marcescine synthétisée par *S. m.* 38 dont nous ignorons la spécificité sera désignée par la lettre U.

d. *S. m.* 44 : Le sérum préparé à l'aide de l'ensemble des antibiotiques élaborés par la souche *S. m.* 44 (désigné dans le texte par « sérum 44 ») neutralise la marcescine active sur *E. coli* K_{12} produite par *S. kilensis* 17-60 (marcescine Z) sur laquelle le « sérum 5.390 » n'a pas d'action; comme le « sérum 44 » neutralise également la fraction 1 de *S. m.* 5.390 on peut en déduire que la souche *S. m.* 44 produit au moins deux marcescines actives sur *E. coli* : l'une des marcescines de la fraction 1 produite par *S. m.* 5.390 (ou les deux) et la marcescine Z synthétisée par *S. kilensis* 17-60 et *S. ply-*

muthicum 18-60. Signalons que les six sérums anticolicines n'ont aucune action sur les diverses marcescines de *S. m.* 44.

En résumé : 1° La souche *S. m.* 38 élabore quatre marcescines : E_1 active sur *E. coli* K_{12} + T active sur *E. coli* B + $\#Ea_2$ active sur *S. plymuthicum* 18-60 + U active sur *S. kilensis* 17-60; 2° *S. m.* HY produit au moins trois marcescines : $\#Ea_1$ et W actives sur *E. coli* K_{12} + Fr_2; 3° *S. m.* 5.390 produit au moins trois marcescines : $\#Ea_1$ active sur *E. coli* K_{12} + X active sur *E. coli* B + Fr_2; 4° *S. m.* 44 élabore trois ou quatre marcescines : $\#Ea_1$ (?) + X + Z (produite par *Serratia* 17-60 et 18-60) + Fr_2; 5° *S. m.* 53.106, trois marcescines : Y active sur *E. coli* B + $\#Ea_2$ active sur *S. plymuthycum* 18-60 + Fr_2; 6° *S. m.* 45 et 51 synthétisent probablement X; 7° *S. kilensis* 17-60 et *S. plymuthicum* 18-60 élaborent la marcescine Z active sur *E. coli* K_{12} et peut-être sur *S. m.* HY.

Malgré les imprécisions de nos résultats dues à la production par *S. m.* de complexes de plusieurs marcescines et par conséquent à l'emploi de sérums multivalents, notre étude nous a permis de montrer *le peu de variété* qui existe entre les centres actifs des diverses marcescines (et par conséquent entre les récepteurs bactériens de fixation de ces particules). En effet, nous avons pu, à l'aide de deux *sérums antimarcescines seulement* « sérums 44 et 5.390 »), neutraliser l'action de *toutes les marcescines* à l'étude, soit sur *E. coli* K_{12}, B. *S. kilensis* 17-60 ou *S. plymuthicum* 18-60.

Toutes ces marcescines de la fraction 1 qu'elles possèdent ou non un récepteur de fixation identique ou analogue à celui des colicines du groupe E ont des propriétés générales qui les rapprochent des colicines de ce groupe; en effet, comme ces dernières, elles sont inactivées par le chloroforme, elles perdent leur action après un chauffage de 30 mn à 68°C, leur synthèse est inductible par les rayons ultraviolets; enfin les facteurs marcescinogènes correspondants sont transférables à d'autres bactéries par conjugaison ([3]). L'affinité éventuelle des marcescines de la fraction 2 avec les colicines n'a pu encore être précisée par la méthode des mutants résistants, la colicine B étant seule active sur les *Serratia*.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) Y. HAMON et Y. PÉRON, *Ann. Inst. Pasteur*, 100, 1961, p. 818.

([2]) M. MANDEL et F. MOHN, VIII *th Inst. Congress Microb. Abstracts*, nos A 5.3, 1962, p. 26.

([3]) M. MANDEL et F. MOHN, *Microb. Genet. Bull.*, 18, 1962, p. 15.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages, 25, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

VIROLOGIE. — *Estimation du poids moléculaire de l'interféron produit par les globules blancs humains.* Note (*) de MM. **Ernesto Falcoff, Hilton Lévy, Jean Colin** et **Charles Chany** [1], présentée par M. Robert Debré.

La filtration sur Séphadex G 200 de l'interféron provenant de globules blancs humains, permet d'estimer le poids moléculaire au voisinage de 25 000.

Les essais de détermination de poids moléculaire de différents interférons, publiés jusqu'à ce jour, n'ont pas donné de résultats concordants. Ces différences peuvent être liées aux techniques de purification utilisées et à la cellule productrice dont dépend la nature de l'interféron.

Les estimations de poids moléculaire rapportées par différents laboratoires, varient entre 13 000 et 80 000. Ils concernent les interférons produits par des cellules de poulet, de souris et de singe [[2] à [8]]. Aucune estimation de poids moléculaire de l'interféron humain n'a été publiée jusqu'à ce jour, à notre connaissance.

La filtration sur gel de Séphadex a été préconisée par Andrews [9] pour l'estimation du poids moléculaire de protéines, en se basant sur la relation linéaire qui existe entre le volume d'effluent (V_e) et le logarithme du poids moléculaire. Nous avons utilisé cette relation pour estimer le poids moléculaire de l'interféron provenant de globules blancs humains. Les techniques de préparation et le titrage de l'interféron-globules blancs sont ceux décrits par Gresser [10]. Les préparations de l'interféron-globules blancs ont été utilisées dans certains cas, sans concentration préalable, dans d'autres cas, après concentration 10 fois du volume initial. Les méthodes de concentration utilisées étaient tantôt la précipitation par le sulfate d'ammonium à 60 %, tantôt la dialyse forcée en présence de polyvinyl-pyrolidone. La colonne de Séphadex G 200 (lot T_0-4762, Pharmacia, Uppsala) mesurait 450×25 mm, avec un volume total de gel de 220 ml, La colonne a été calibrée à l'aide de protéines de poids moléculaire connu, qui sont les suivantes : 1° cytochrome C; 2° chymotrypsinogène; 3° sérum albumine bovin; 4° γ-globulines humaines; 5° tyroglobuline bovine.

Le fractionnement a été réalisé grâce à un collecteur de fractions LKB, relié à un dispositif Uvicord pour l'enregistrement instantané du taux d'absorption de la lumière ultraviolette à 2 537 Å dans chaque fraction. Le volume de chaque fraction a été de 5 ml. Comme éluant, une solution PBS à pH 7,2 a été utilisée. La vitesse de l'écoulement de l'éluant était de 30 ml/h.

Résultats. — La figure 1 montre la relation entre le logarithme du poids moléculaire et le V_e des différentes protéines et de l'interféron-globules

blancs. La figure 2 illustre le résultat d'une expérience typique. Les différentes protéines provenant du sérum humain que contient le milieu de culture et le rouge de phénol, servent de référence pour situer les fractions qui contiennent l'interféron. L'activité biologique de l'interféron se trouve toujours dans les fractions comprises entre l'albumine et le rouge de phénol. Les résultats sont reproductibles sur la même colonne et sur différentes colonnes de même dimension. Le pool de fractions actives répond à différents critères biologiques, caractéristiques de l'interféron.

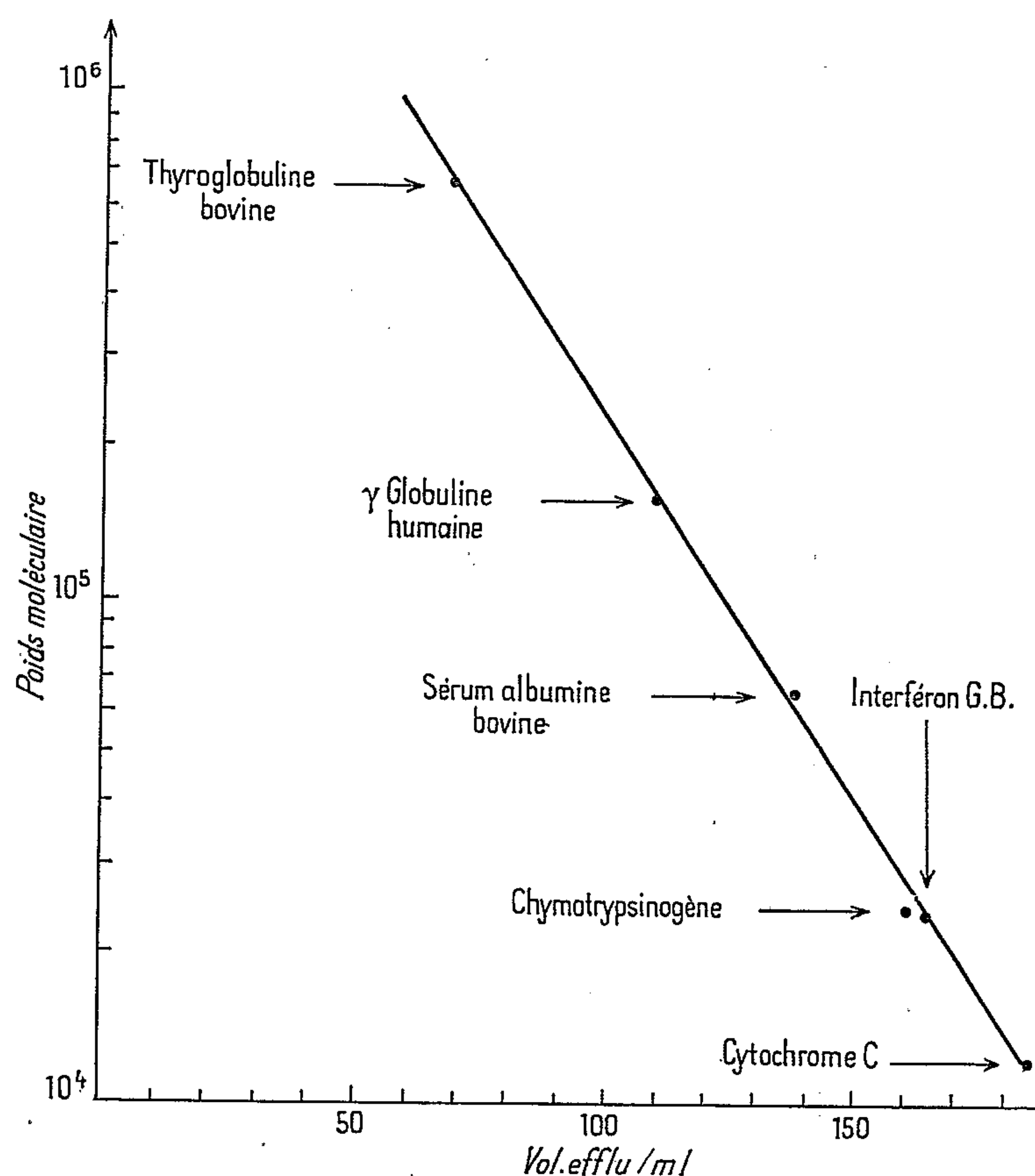


Fig. 1. — 25 ml de chaque protéine sont dissous dans 10 ml de milieu de Eagle sans sérum. L'interféron est contenu dans 10 ml du même milieu avec sérum humain (5 %).

Le produit partiellement purifié n'a aucune action directe sur le virus Sindbis utilisé comme révélateur, mais bloque la synthèse intracellulaire de ce même virus. L'interféron ne sédimente pas après ultra-centrifugation à 40 000 t/mn pendant 4 h. Il est détruit par la trypsine et résiste au traitement par la ribonucléase et désoxyribonucléase. Il est stable à 56° pendant 10 mn et se détruit à 100° pendant le même temps. Il résiste au traitement à pH 2.

Discussion. — Les protéines de références utilisées pour calibrer la colonne ont été employées dans les mêmes conditions que l'interféron.

En comparant leur V_e et celui de l'interféron, il est possible de situer le poids moléculaire de l'interféron-globules blancs humains autour de 25 000 (± 10 %). La variance de la mesure est liée à la précision de la détermination du V_e, à la forme, à la densité des molécules étudiées.

P. S. — Après la rédaction de cet article, les auteurs ont pris connaissance d'une circulaire provenant de l'*Information Exchange*, Group of N. I. H., Bethesda, signée par Merrigan. Cet auteur trouve un poids

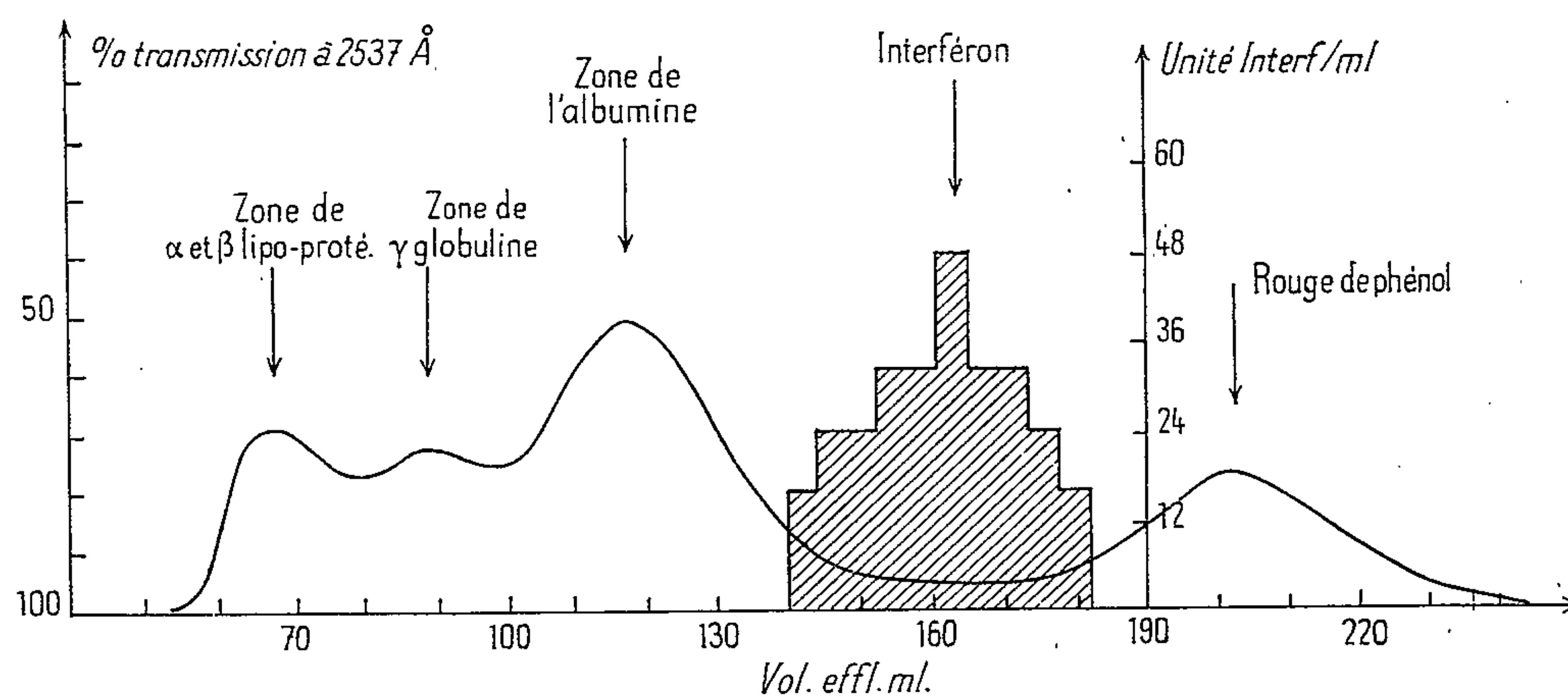


Fig. 2.

moléculaire de 26 000 pour l'interféron produit dans les cellules épidermiques de fœtus humain. Ce résultat concorde avec nos mesures.

Ce travail a été subventionné par la Délégation générale à la Recherche scientifique, Convention 61-FR-069.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Catherine Baquey.

(2) T. MERIGAN, *Science*, 145, 1964, p. 811.

(3) J. S. PORTEFIELD, D. C. BURKE et A. C. ALLISON, *Virology*, 12, 1960, p. 197.

(4) D. C. BURKE, *Biochem. J.*, 78, 1961, p. 556.

(5) R. R. WAGNER et A. H. LEVY, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 88, 1960, p. 1308.

(6) G. P. LAMPSON, A. A. TYTELL, M. M. NEMES et M. R. HILLEMAN, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 112, 1963, p. 468.

(7) Z. ROTEM et P. A. CHARLWOOD, *Nature*, 198, 1963, p. 1066.

(8) A. W. PHILLIPS et R. A. WOOD, *Nature*, 201, 1964, p. 819.

(9) P. ANDREWS, *Biochem. J.*, 91, 1964, p. 222.

(10) I. GRESSER, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 108, 1961, p. 799.

(E. F., Ch. C., *Centre de Recherches sur les Virus*,
J. C., *Faculté de Médecine, Hôpital Saint-Vincent de Paul*,
74, *avenue Denfert-Rochereau, Paris*, 14e
et H. L., *National Institute of Health, Bethesda Md. U. S. A.*)

IMMUNOLOGIE. — *Résistance des Mouffettes andines au venin de Serpent.* Note de M. **Jehan Vellard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les mouffettes andines du genre *Conepatus* vivant aux environs de 4 000 m, loin des zones habitées par les Crotalinés, possèdent vis-à-vis du venin de ces serpents une très grande résistance, un peu moins élevée cependant que celle des mouffettes de plaine, avec absence de pouvoir neutralisant de leur sérum pour ces venins et moindre sensibilité aux hémolysines venimeuses. Cette résistance est spécifique pour les venins de Crotalinés et ne s'étend pas au venin asiatique de Naja. Ceci appuie l'hypothèse d'une immunité acquise à l'origine par des animaux ophiophages et renforcée chez les espèces de plaine par des morsures fréquentes.

Les Sarigues (*Didelphis*) et les Mouffettes (*Conepatus*) des régions tropicales et tempérées de l'Amérique du Sud possèdent une résistance très élevée vis-à-vis des venins de Crotalinés, leur permettant de supporter sans accident des doses 50 à 100 fois mortelles pour le Chien.

Dans un travail antérieur (1) j'ai noté une résistance également élevée à ces venins, mais avec des modalités distinctes, chez une Mouffette des Andes péruviennes, *C. inca*. Pour élucider ces différences, j'ai repris ces recherches en les développant avec une autre Mouffette andine, *C. rex*, commune dans la région du lac Titicaca et autour du haut plateau bolivien, aux environs de 4 000 m, loin des zones habitées par des Crotalinés.

Un premier lot de trois animaux a été étudié en relation avec deux venins de Crotalinés du Nord de l'Argentine. *Crotalus d. terrificus* et *Bothrops neuwiedii meridionalis*.

Deux animaux ont reçu par voie intramusculaire 50 mg de venin de *C. terrificus* (dose mortelle pour le Chien : 1,5 mg/kg); le troisième a servi de contrôle. Tous trois ont été saignés par ponction cardiaque avant l'injection et 24 h plus tard.

Aucun des deux animaux n'a montré de symptômes d'envenimation. Leur sérum prélevé avant l'injection a été incapable à la dose de 1 à 2 ml de protéger le Pigeon contre une dose minimale mortelle de l'un ou l'autre des venins étudiés (sérum et venin laissés en contact 30 mn, bain-marie : 37°C); les pigeons ont seulement montré une légère survie sur les contrôles. Dans les mêmes conditions le sérum des Mouffettes de plaine protège contre deux à trois doses mortelles de ces venins.

Modification sanguine chez les mouffettes après l'injection du venin. — Le sérum de *C. rex* normal coagule énergiquement le plasma fluoré de chien (1,0 ml de plasma + 0,2 ml de sérum : coagulation totale, ++++, en 60 mn; bain-marie : 37°C). Il coagule faiblement son propre plasma (++ avec 1,0 ml de sérum).

La sensibilité du plasma de *C. rex* à l'action coagulante des venins de Crotalinés étudiés est supérieure à celle des mouffettes de plaine : unité coagulante avec le venin de *C. terrificus* 0,1 mg et avec celui de *B. Neuwiedii* 0,08 mg. Ces doses sont 10 et 20 fois plus basses que celles

nécessaires pour coaguler le plasma des espèces de plaine, mais 300 à 400 fois plus élevées que l'unité coagulante pour le plasma de chien.

24 h après l'injection de venin, on note une faible diminution du pouvoir coagulant du sérum du *C. rex* (l'unité coagulante pour le plasma de chien s'élève à 0,4 ml) et également une diminution de la sensibilité de son plasma au venin (unité coagulante : 0,2 et 0,3 mg). Le plasma d'animaux sensibles, Chien ou Lapin, devient incoagulable quelques heures après l'injection de ces venins.

Les plus grandes différences entre mouffettes de plaine et mouffettes andines s'observent dans leur comportement vis-à-vis de l'action hémolytique des venins.

Les globules lavés, avant l'injection, n'hémolysent pas en présence de venin pur, au contraire de ceux des sarigues et mouffettes de plaine. L'addition d'un sérum actif ou de lécithine au venin est nécessaire pour provoquer leur hémolyse : hémolyse totale avec 0,6 mg de *B. neuwiedii* en 30 mn au bain-marie 37°C; après l'injection l'hémolyse totale se produit avec 0,3 à 0,4 mg de venin, toujours en présence d'un sérum actif.

Le sérum de *C. rex* ne devient pas hémolytique *in vitro* en présence d'un venin, ni avant ni après l'injection de venin de *C. terrificus*.

L'injection de venin produit *in vivo* chez *C. rex* une forte diminution des globules rouges, dont le nombre en 24 h tombe de près de moitié, ainsi que des leucocytes, avec neutrophilie apparente.

La résistance des globules du *C. rex* aux solutions hypotoniques est peu modifiée après l'injection de venin.

Venin de Naja. — Les trois animaux du second lot ayant reçu respectivement 6,7 et 10 mg de venin de *N naja*, ont présenté une envenimation typique et sont morts en 7, 3 et 2 h. Le sérum de *C. rex* s'est montré dépourvu de tout pouvoir protecteur contre ce venin.

Conclusions. — *Conapatus rex*, ainsi que l'autre mouffette andine étudiés, *C. inca*, bien que présentant aussi une très grande résistance au venin des Crotalinés se distingue par divers aspects des sarigues et mouffettes des régions basses : absence de pouvoir neutralisant de leur sérum, aux doses étudiées, pour les venins de Crotalidés; moindre résistance de leur plasma à l'action coagulante de ces venins : sensibilité très réduite de leurs hématies aux actions hémolytiques et incapacité de leur sérum de former des hémolysines en présence de ces venins.

Au cours de l'envenimation, les mouffettes andines présentent des altérations sériques, plasmatiques et globulaires très atténuées, mais de nature identique à celles des animaux sensibles.

Sarigues et mouffettes de plaine ou de haute montagne sont également sensibles au venin asiatique de *Naja*.

L'existence chez des représentants de deux familles zoologiques aussi éloignées que les *Didolphidæ* et les *Mustelidæ* d'un comportement identique vis-à-vis des venins de serpents, avec des modifications sanguines

semblables, vient appuyer l'hypothèse d'une immunité spécifique pour les Crotalinés américains, primitivement acquise par des animaux très différents, n'ayant en commun que des mœurs nocturnes dans des régions abondantes en Crotalinés, dont elles se nourrissent à l'occasion. Cette immunité, fixée par la suite, est renforcée chez les espèces de plaine, volontiers ophiophages, par des morsures fréquentes. Elle est plus dégradée, avec quelques caractères différents, chez les mouffettes vivant actuellement dans les hautes régions andines, loin des zones habitées par les Crotalinés.

(1) Travaux de l'Institut français d'Études andines, 2, 1950.

(*Institut Bolivien de Biologie d'Altitude, La Paz, Bolivie.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Existence chez* Escherichia coli *d'une unité génétique de ségrégation formée de différents réplicons* [1]. Note de MM. **François Cuzin** et **François Jacob**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

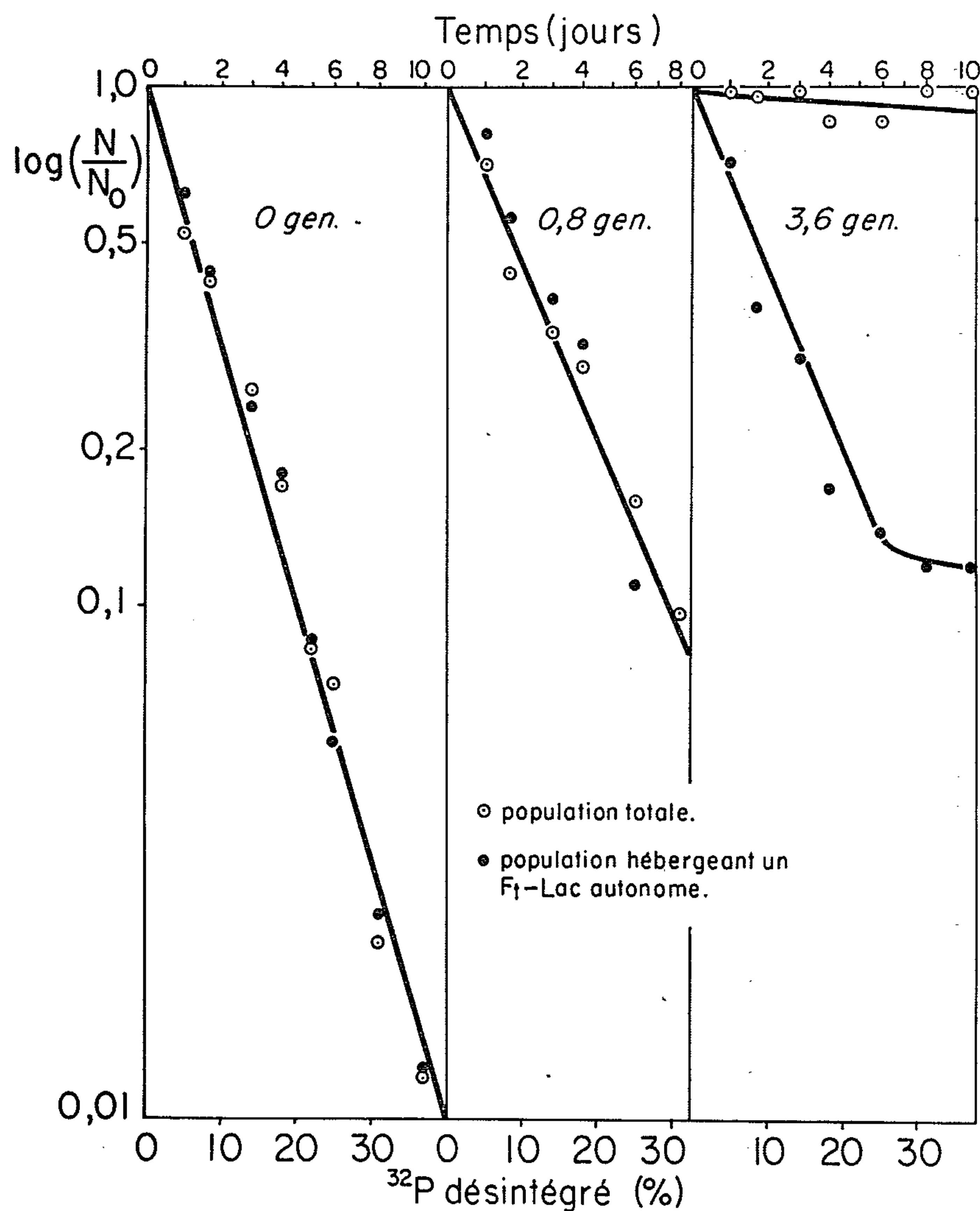
Après plusieurs générations, les molécules parentales constituant différents réplicons (chromosome et épisome sexuel autonome) se retrouvent associées dans un petit nombre des bactéries de la descendance. Les différents réplicons paraissent être liés à une structure commune, probablement membranaire, et former une seule unité de ségrégation.

Des observations récentes suggèrent que les réplicons [2] d'une bactérie sont liés à la membrane, qui semble assurer, lors de la division cellulaire, la répartition des copies de chaque réplicon entre les bactéries filles [3]. Différents réplicons (chromosome et épisome autonome) pourraient alors être liés à une *même* structure membranaire. Les mécanismes distribuant à la division les deux copies de chaque réplicon ne seraient pas indépendants : l'unité de ségrégation serait constituée d'une structure commune, à laquelle seraient attachée une copie de chaque réplicon.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé une souche où une délétion a privé le chromosome des gènes « lactose » (Δ *Lac*), et qui porte un épisome thermosensible F_t-Lac^+ [dont la réplication autonome est bloquée à 42°, mais non à 25° [2]]; le DNA de cette souche Δ Lac/F_t-Lac^+ est d'abord marqué par un précurseur radioactif pendant la croissance à 25°; la culture est ensuite transférée à 42° dans un milieu non radioactif; l'épisome sera distribué unilinéairement au cours de la croissance exponentielle; les chaînes désoxyribonucléiques radioactives seront également distribuées unilinéairement, après une première division semi-conservative. L'hypothèse prédit qu'après plusieurs générations à 42°, la moitié de la radioactivité sera contenue dans la petite fraction des bactéries qui hébergent encore l'épisome autonome (fraction « F-Lac^+ »).

Dans une première expérience, les bactéries sont marquées par du phosphore ^{32}P de haute activité spécifique. La survie de bactéries ainsi marquées, puis conservées à — 196°, décroît exponentiellement en fonction de la quantité d'isotope désintégré; si les bactéries se multiplient dans un milieu non radioactif avant d'être transférées à — 196°, la pente de la courbe de survie diminue, par dilution dans la population des copies radioactives du chromosome [4]. Des bactéries Δ Lac/F_t-Lac^+ sont cultivées à 25° en présence de ^{32}P; si elles sont immédiatement transférées à — 196°, les courbes de survie sont identiques pour la population globale et pour la fraction « F-Lac^+ » (*fig.*). Si la culture est congelée après 0,8 génération à 42° en milieu non radioactif, les pentes des deux courbes de survie, bien que réduites d'environ moitié, restent encore identiques.

Après 3,6 générations au contraire, tandis que la survie de la population globale n'est presque plus affectée, la petite fraction « *F-Lac*⁺ » (6 %) reste aussi sensible à la désintégration du radiophosphore que l'était la population totale après 0,8 génération.



Des bactéries Δ *Lac*/F_{t62}-*Lac*⁺ sont cultivées à 25° pendant 7 générations en milieu H [4], contenant 100 mCi de ^{32}P par milligramme de phosphore. Les bactéries sont diluées dans un milieu complet contenant un excès de ^{31}P (10^{-1} M), puis aérées à 42°. Après 0, 0,8 et 3,6 générations, des dilutions de la culture en milieu GCA [4] sont placées dans l'azote liquide. A des temps échelonnés sur 10 jours, un échantillon est réchauffé, dilué et étalé sur milieu indicateur EMB-lactose à 25 et 42°. On dénombre ainsi les bactéries survivantes et la fraction de celles-ci qui héberge un épisome thermosensible (*Lac*⁺ thermosensibles). Abscisse : temps (jours) et pourcentage de ^{32}P désintégré. Ordonnée : logarithme de la fraction survivante des deux populations.

Le DNA épisomique représente une fraction très faible du DNA total [5]; la perte des bactéries F_t-*Lac*⁺ semble due, non à l'inactivation de l'épisome par désintégration du ^{32}P qu'il contient, mais à la présence d'atomes

radioactifs dans le chromosome de ces bactéries. On doit alors conclure que ce sont toujours les mêmes bactéries qui contiennent chromosomes marqués et épisomes autonomes.

	Temps (h).	
	0.	5.
(*a*) Population totale (bact/ml)	5.10^6	$1,1.10^9$
(*b*) Nombre de générations	0	7,8
(*c*) Population hébergeant un épisome F_t-*Lac*$^-$ (bact/ml)	$2,7.10^6$	3.10^7
(*d*) Pourcentage de la population portant un épisome F_t-*Lac*$^-$ [(*c*)/(*a*)]	54	2
(*e*) Activité β-galactosidasique totale (unités arbitraires)	2,06	2,34
(*f*) Activité β-galactosidasique libérée par addition de galactoside	1,65	1,85
(*g*) Pourcentage des bactéries *Lac*$^-$ lysées [(*e*)/(*f*)]	77	79
(*h*) Pourcentage de la population totale lysée par addition de galactoside [(*d*) × (*g*)]	41,5	1,6
(*i*) Radioactivité totale acido-insoluble [c. p. m./ml]	2 450	690
(*j*) Radioactivité rendue acido-soluble par addition de galactoside en présence de DNAase	1 030	390
(*k*) Pourcentage de la radioactivité libérée [(*j*)/(*i*)]	42	56

Des bactéries Gal_E^- Δ *Lac*/F_{t62}-*Lac*$^-$ sont cultivées à 25° en milieu complet contenant 300 µCi/ml de thymidine méthyl-^{3}H (6 µCi/mM) et 250 µg/ml de désoxyadénosine ([8]). Après 6 générations, les bactéries sont centrifugées, lavées, diluées en milieu complet non radioactif, et aérées à 25°. Après un doublement de la densité optique, la culture est diluée en milieu complet aéré à 42° (temps 0). A 0 et 5 h : 1° la population totale et la fraction hébergeant un épisome autonome thermosensible sont dénombrées après étalement sur milieu gélosé; 2° un échantillon de la culture est transféré dans un milieu contenant 0,1 % de phényl-β-galactose et de l'isopropyl-thiogalactoside (5.10^{-3} M), puis aéré pendant 5 h à 42°; au moment de l'addition du phényl-β-galactose et 5 h plus tard, on mesure la radioactivité acidoprécipitable après traitement de 15 mn par la désoxyribonucléase (25 µg/ml) à 37°; 3° on dose, d'une part l'activité β-galactosidasique totale (après toluénisation) sur 1 ml de la culture lysée, et d'autre part, l'activité libérée par lyse des bactéries *Lac*$^-$ (sur 1 ml de surnageant, après centrifugation 15 mn à 4 000 t/mn); le rapport de ces deux valeurs est pris comme indication de la fraction lysée des bactéries *Lac*$^-$.

Dans une seconde expérience, les bactéries sont marquées à 25° au moyen de thymidine tritiée; après plusieurs générations à 42° en milieu non radioactif, on mesure la radioactivité que libère la lyse des seules bactéries *Lac*$^+$. Cette lyse sélective est possible chez des mutants incapables de synthétiser la galacto-épimérase (Gal_E^-); ces bactéries se lysent en présence de galactose ([6]); un β-galactoside, ne produisant du galactose que chez les bactéries *Lac*$^+$, ne lysera donc que celles-ci ([7]). Les expériences de reconstruction montrent que, dans des cultures mixtes de bactéries *Lac*$^-$ et *Lac*$^+$, 80 à 100 % des bactéries *Lac*$^+$ sont ainsi lysées, sans lyse décelable de bactéries *Lac*$^-$. Dans l'expérience résumée dans

le tableau I, les bactéries marquées à 25° ont effectué une génération en milieu non radioactif à 25° avant d'être transférées à 42°. *Toute* la radioactivité initialement présente dans des bactéries *Lac*$^+$ devrait alors y être retrouvée après croissance à 42° (les chaînes radioactives du DNA étant diluées unilinéairement dès la première génération à 42°). De fait, la même proportion de la radioactivité se trouve libérée par addition de β-galactoside, au moment du transfert à 42° (où 54 % des bactéries sont *Lac*$^+$), et 7,8 générations plus tard (alors que 2 % seulement des bactéries sont encore *Lac*$^+$).

Dans ces deux expériences, chromosome et épisome ne sont donc pas distribués au hasard à chaque division, mais restent associés au cours de divisions successives. L'explication la plus simple est qu'ils sont attachés à un même élément cellulaire, vraisemblablement la membrane. Chez les Bactéries, l'équivalent du chromosome, unité de ségrégation chez les Eucaryotes, serait un élément de membrane auquel seraient attachés les différents réplicons.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique, du Commissariat à l'Énergie atomique et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) F. Jacob, S. Brenner et F. Cuzin, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 329.

(3) F. Jacob, A. Ryter et F. Cuzin, *Mendel Centenary Symp. Roy. Soc. and Gen. Soc.*, Londres, 1965 (sous presse).

(4) C. Fuerst et G. Stent, *J. Gen. Phys.*, 40, 1956, p. 73.

(5) P. J. Driskell et E. A. Adelberg, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 483.

(6) M. B. Yarmolinsky, H. Wiesmeyer, H. M. Kalckar et E. Jordan, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 1786.

(7) Technique suggérée par le Docteur M. Mallamy.

(8) R. P. Boyce et R. B. Setlow, *Bioch. Bioph. Acta*, 61, 1962, p. 618.

(*Laboratoire de Génétique cellulaire du Collège de France, Institut Pasteur, Paris.*)

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Prévention des effets de l'immobilisation forcée chez le Porc par certains neuroleptiques.* Note (*) de MM. **Jules Tournut, Henri Le Bars, Charles Labie** et **Mohamed Khamouma**, présentée par M. Clément Bressou.

Dans une Note précédente ([3]), nous avons étudié les effets de l'immobilisation pendant 24 h chez le Porc : perte de poids, lésions ulcératives à la base ou au sommet des plis de la muqueuse stomacale, lésions congestives inconstantes du colon et du rectum. De récentes publications [([2]), ([4]), ([5])] soulignent la fréquence des ulcères gastriques chez le Porc. Nous avons tenté d'inhiber les effets de l'immobilisation forcée en administrant aux porcs différentes drogues séparément ou en association : chlorpromazine, ciamépromazine, prométhazine.

Protocole expérimental. — 90 porcs ont été répartis en sept lots. Tous les animaux, sauf ceux du lot I, ont été soumis à l'immobilisation forcée pendant 24 h selon la technique déjà décrite. Tous les porcs ont reçu par voie sous-cutanée 150 ml de solution de Tyrode toutes les 6 h. Ils ont été sacrifiés à la 24e heure. Les lots I (simple inanition) et II (immobilisation sans traitement) servaient de témoins.

Les autres lots ont été soumis au traitement suivant :

		Nombre d'animaux.	Traitement. Produit utilisé.	Dose totale (mg/10 kg).	Nombre d'injections.
Lot III.	a.	15	Ciamépromazine	12,5	4
	b.	3	»	25	4
Lot IV :		12	Chlorpromazine	12,5	4
Lot V.	a_1.	7	Ciamépromazine + Prométhazine	12,5 / 25	4
	a_2.	4	Id.	»	2
	a_3.	4	Id.	»	1
	b.	3	Ciamépromazine + Prométhazine	25 / 25	4
Lot VI.	a_1.	4	Chlorpromazine + Prométhazine	12,5 / 25	2
	a_2.	4	Id.	»	1
	b.	7	Chlorpromazine + Prométhazine	25 / 25	1
Lot VII :		12	Prométhazine	25	1

Résultats obtenus. — Ils sont résumés dans le tableau suivant.

Lot.	Intervention.	Nombre d'injections.	Nombre de porcs.	Congestion.						Érosions punctiformes.						Érosions linéaires.						Moyenne. Poids départ (kg).	Moyenne. Perte poids (kg).
				A.	B.	C.	D.	E.	F.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	A.	B.	C.	D.	E.	F.		
I............	Témoins (24 h de jeûne)	–	4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	26,8	1,7
II............	Témoins immobilisés	–	11	2	1	–	4	1	3	5	3	1	2	–	–	4	2	–	1	–	4	25,5	1,4
III............	a. Cia 12,5	4	15 (3 morts)	–	–	–	3	2	7	–	1	1	4	–	6	–	–	2	2	3	5	22	0,4
	b. Cia 25	4	3	–	–	–	–	–	3	–	–	–	–	1	2	–	–	–	–	–	3	26,5	1,5
IV............	Chl 12,5	4	12	–	–	1	4	–	7	–	–	–	5	3	4	–	–	–	1	1	10	22,7	0,8
V............	a. Cia 12,5 Pro 25	(1) 4	7	–	1	1	2	2	1	–	–	–	2	1	4	–	–	1	–	1	5	19,4	0,56
		(2) 2	4	–	–	–	3	1	–	–	–	1	–	2	1	–	–	–	1	1	2	19,4	1,2
		(3) 1	4	–	–	1	2	–	1	–	–	–	–	4	–	–	–	–	–	–	4	25	1
	b. Cia 25 Pro 25	4	3	–	–	–	–	1	2	–	–	–	–	1	2	–	–	–	–	–	3	25	1
VI............	a. Chl 12,5 Pro 25	(1) 2	4	–	–	2	2	–	–	–	–	–	–	3	1	–	–	–	–	–	4	27,4	0,6
		(2) 1	4 (1 mort)	–	–	–	1	–	2	–	–	–	–	2	1	–	–	–	–	1	2	22,8	0,3
	b. Chl 25 Pro 25	1	7 (2 morts)	–	–	1	2	–	2	–	1	–	2	–	2	–	–	–	–	–	5	22,6	0,98
VII..........	Pro 25	1	12	–	3	–	3	2	4	–	–	2	2	3	5	–	–	–	1	–	11	19,5	0,7.

Cia, ciamépromazine; Chl, chlorpromazine; Pro, promazine.
12,5 = 12,5 mg/10 kg; 25 = 25 mg/10 kg.
A : ++++, B : +++, C : ++, D : +, E : ±, F : —.

Congestion : A, lésion étendue à toute la muqueuse gastrique; B, lésion étendue à plus de la moitié de la muqueuse gastrique; C, lésion localisée, intéressant plusieurs plis muqueux; D, lésion localisée, intéressant quelques rares plis; E, petites lésions sur un pli; F, absence de lésions.

Morts : Animaux morts au cours de la contention : syncope respiratoire ou asphyxie.

Lésions punctiformes : A, intéressant la majorité des plis, tant au sommet qu'à la base; B, étendues mais non généralisées; C, localisées à plusieurs plis mais de surface générale réduite; D, un pli intéressé, plus de cinq érosions; E, un pli intéressé, moins de cinq érosions; F, absence de lésions.

Érosions linéaires : A, très nombreuses érosions, au sommet et à la base des plis; B, érosions sur plusieurs plis; C, sur un pli, érosion de plus de 1 cm de longueur; D, sur un pli, érosion de moins de 1 cm de longueur; E, érosion minuscule, cratériforme, sur un pli; F, absence de lésions.
Les chiffres portés dans chacune des cases correspondent au nombre de porcs présentant les lésions définies ci-dessus.

Malgré les variations individuelles, quatre points sont à souligner :

1. *Perte de poids des animaux.* — Les deux principaux effets de l'immobilisation notés dans notre premier travail (perte de poids et lésions digestives) apparaissent ici sans aucune relation entre eux. En effet, la perte de poids est aussi importante dans les lots I et II pourtant nettement différenciés par les lésions digestives. Le facteur essentiel de cette perte de poids semble être l'inanition; celle-ci n'intervient pas par la déshydratation, compensée par injection de solution de Tyrode, mais par un phénomène d'agression : en comparant les lots non traités et les autres lots, nous remarquons que les neuroleptiques atténuent nettement cette perte de poids. Malgré la difficulté de comparer les effets des différents neuroleptiques sur la perte de poids, il apparaît que les meilleurs résultats sont observés dans les lots IV *a* (association chlorpromazine-prométhazine) et III *a* (ciamépromazine).

2. *Lésions macroscopiques.* — Il n'y a pas de corrélation entre les phénomènes de congestion diffuse de la muqueuse gastrique et les lésions érosives de celle-ci : souvent, des sujets à congestion stomacale marquée et étendue ne présentent aucune érosion et inversement. Par ailleurs, les variations individuelles ont été observées aussi bien chez les témoins que chez les traités. Les troubles vasculaires observés chez les divers sujets sembleraient donc être de nature différente, s'agit-il de mécanismes différents ou de divers stades d'un même processus ?

3. *Lésions microscopiques.* — L'examen du foie, des reins, de l'intestin, des glandes surrénales, montre des lésions assez variables d'un sujet à l'autre. Cette variabilité apparaît plus nettement sur la surrénale où sont notés tous les degrés de la délipoïdisation de la zone corticale et de la dégranulation de la médullo-surrénale sans qu'il y ait de corrélation entre l'intensité de ces signes « d'épuisement surrénalien » et l'importance des modifications de la muqueuse gastrique. Au contraire, les lésions du pancréas sont d'autant plus graves que celles de l'estomac sont plus étendues; c'est ainsi que les éléments exocrines et endocrines du pancréas sont absolument indemnes chez les animaux sans atteinte stomacale, tandis que le tissu pancréatique est en état de nécrose de coagulation d'origine ischémique chez les sujets dont la muqueuse gastrique présente des phénomènes de stase avec érosions superficielles. Au niveau des érosions gastriques on observe une stase sanguine importante localisée au territoire en voie de nécrose et en relation avec un spasme des artérioles de la couche profonde de la muqueuse et de la sous-muqueuse. Les cellules à mucus de l'épithélium de surface et les éléments de la couche des infundibula sont en état de nécrose de coagulation. L'absence de réactions inflammatoires dans les régions correspondantes est à souligner car elle semble prouver l'origine vasculaire des processus de mortification locale. Ces résultats sont superposables à ceux observés chez le Rat ([1]).

4. *Protection obtenue.* — Les drogues utilisées évitent ou atténuent nettement les effets de l'immobilisation, mais leurs effets semblent dépendre de plusieurs facteurs.

a. Administration de la dose protectrice : Les résultats obtenus par l'administration en une seule injection sont supérieurs. Ceci est à rapprocher des observations faites sur le Rat chez qui l'immobilisation détermine des effets durant les sept premières heures de contrainte ([1]).

b. Les résultats obtenus dépendent de la drogue utilisée : Les doses minimales sont celles conseillées classiquement pour obtenir un net effet « tranquillisant » chez le Porc. La ciamépromazine (12,5 mg/10 kg) atténue la congestion et diminue le nombre et l'importance des érosions punctiformes et linéaires. A dose double, congestion et érosions disparaissent. La chlorpromazine (12,5 mg/10 kg) a des effets comparables à la ciamépromazine sur les lésions congestives mais supérieurs sur les érosions. L'élévation de la dose de chlorpromazine associée à la prométhazine n'augmente pas l'action protectrice. La prométhazine (25 mg/10 kg) n'a que peu d'action protectrice à la fois sur les phénomènes congestifs et sur les lésions d'érosions punctiformes. Au contraire, les érosions linéaires sont évitées.

c. Les effets des associations sont bénéfiques qu'il s'agisse de ciamépromazine-prométhazine ou de chlorpromazine-prométhazine.

En conclusion, l'immobilisation chez le Porc provoque deux sortes d'effets sans corrélation : la perte de poids et les lésions stomacales. Ces deux effets sont très nettement diminués ou disparaissent après administration de deux neuroleptiques, la ciamépromazine et la chlorpromazine associées ou non à la prométhazine. Les résultats sont toujours supérieurs lorsque l'administration est faite en une seule injection sous-cutanée 15 mn avant la mise en contrainte.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) S. Bonfils, Cl. Richir, P. Poter, G. Liefoogue et A. Lambling, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 4, 1959, p. 888-894.

([2]) R. Ferrando, *Rec. Méd. Vét.*, 140, 1964, p. 231-232.

([3]) H. Le Bars, J. Tournut et H. Calvet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3501.

([4]) B. A. Huggenburg, S. H. Mc Nutts et T. Kowalczyk, *Amer. J. Vet. Res.*, 25, 1965, p. 1354-1365.

([5]) X..., *Nutr. Rev.*, 21, 1963, p. 118-120.

(*École Nationale Vétérinaire de Toulouse :*
J. T., *Pathologie Médicale*; Ch. L., *Histologie*
et *École Nationale Vétérinaire d'Alfort :*
H. L. B., *Physiologie*; M. K., *Physiologie.*)

ÉPIDÉMIOLOGIE RURALE. — *Résultats concernant* Dermacentor marginatus *et* reticulatus *prélevés dans différentes régions de France et leur contamination avec des rickettsies ou des éléments proches.* Note de MM. **Paul Giroud**, **Marcel Capponi**, Mme **Nicole Dumas** et M. **Jean Rageau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Trente-cinq lots de *Dermacentor marginatus* ou *reticulatus* provenant de différentes régions de France contiennent assez fréquemment des éléments rickettsiens ou à leur limite. Si les souches de *Rickettsia conori* sont facilement isolées même loin de la zone méditerranéenne, d'autres comme *Rickettsia burneti* et le groupe psittacose, ne peuvent être mises en évidence le plus souvent que par leurs propriétés antigéniques.

Dermacentor marginatus peut transmettre l'encéphalite équine, *Pasteurella tularensis*, *Brucella melitensis*, *Anaplasma* et *Babesia.* Cette tique provoque en Sibérie une fièvre exanthématique due à *Dermacentroxenus sibiricus.* Nous avons vu nous-mêmes que *R. conori* peut être isolée de ce *Dermacentor* [1].

Dès 1955, nous avions pu avec Colas-Belcour suivre une mère et deux enfants piqués au printemps par des *Dermacentor marginatus* dans l'Yonne [2]. Chez la mère, la tique s'est gorgée pendant 4 jours, puis s'est détachée; elle était fixée dans le cuir chevelu provoquant une ulcération noirâtre s'accompagnant de ganglions, d'angine, d'une température à 39°,5 pendant 5 jours. A part des céphalées intenses, cette malade fit à partir du 10e jour, un érythème nodulaire qui dura 6 jours. Cet érythème nodulaire était douloureux à la pression. On fut frappé à ce moment-là déjà par son état d'inquiétude qui va persister, puis cette malade se plaint de vertiges et de diminution de force musculaire.

Une fille de 5 ans présente une escarre noirâtre et un ganglion, a des maux de tête, une angine, une véritable réaction méningée pendant 3 jours, mais sans fièvre, l'examen du fond d'œil est normal. Sa sœur de 9 ans sur laquelle on n'a pas trouvé de tiques, fait dans la même période une fièvre à 39°, de l'hypersomnie et un érythème scarlatiniforme s'étendant depuis le cou jusqu'en haut des cuisses, quoique la langue soit restée normale, ce qui fait éliminer le diagnostic de scarlatine. Ces deux enfants sont positifs en agglutination sur un antigène du groupe de la psittacose, tandis que le sérum de la mère revu à trois reprises est positif sur *R. conori* et sur le même groupe de psittacose.

Le fait remarquable de cette observation est qu'il s'agit de *Dermacentor marginatus* ayant piqué au début du printemps au moment où l'antigène est en complète réactivation.

D'autre part, un *Dermacentor marginatus* est prélevé sur un homme dans une région boisée de la Moselle (Docteur Masson). Sa tique est restée fixée seulement pendant 24 h. Elle n'a provoqué qu'une tache pourpre

de 4 cm de diamètre, à bords nets et non surélevés. Les frottis de cette tique (H.32) mettent en évidence des éléments d'aspect rickettsien, des corps punctiformes et quelques rares bactéries. Les passages sont négatifs sur souris par voie nasale et sur mérion par voie péritonéale, cependant le mérion devient positif sur deux souches de *R. conori* et sur *R. burneti*, tandis que la sérologie de l'homme restait négative.

L'année précédente au même endroit, une femme avait été piquée par une tique qui était restée fixée pendant 24 h, provoquant une lésion locale de la cuisse d'aspect érysipéloïde avec une adénopathie inguinale et une température à 38°. Dix jours après sont apparues des arthralgies fugaces au niveau du genou, des chevilles et d'autres petites articulations. Le sérum de cette malade (40813) est positif sur *Rickettsia prowazeki*, ce que nous avons fréquemment constaté au cours d'affections provoquées par des piqûres de tiques.

Dans la région de Draguignan en août, deux enfants sont piqués par des tiques. L'un âgé de 17 mois ne présente pas de lésion locale, mais une fièvre à 41°, une éruption généralisée. L'autre de 4 ans présente une lésion locale, une fièvre transitoire à 40°, le même type d'éruption, mais le syndrome est moins sévère. Des *Dermacentor marginatus* de cette région ont permis d'isoler une couche de *R. conori*, même par culture pulmonaire. Les cobayes et les lapins inoculés avec ces tiques sont positifs sur une souche de *R. conori* venant de *Rhipicephalus sanguineus* et négatifs sur une autre qui provenait de *Dermacentor marginatus*.

Vingt-six lots de *Dermacentor marginatus* provenant de six départements, Allier, Cher, Loire-Atlantique, Moselle, Var, Yonne (Docteurs Masson, Prat et Fiocre) ont été prélevés 13 fois sur bovins dont 5 fois sur des bovins présentant des avortements ou des troubles de la délivrance, 1 fois sur des bovins d'une étable où sévissait la septicémie des veaux, 7 fois sur ovins, 2 fois sur chien, 1 fois sur hérisson et 2 fois sur l'homme. L'examen des frottis met en évidence 12 fois des rickettsies ou des éléments punctiformes pouvant être du groupe de la psittacose. Le Coons est positif 2 fois avec un anticorps anti-*R. conori*. 5 fois les animaux de passage répondent sur l'antigène *R. conori* ou *R. burneti* et une fois sur *R. prowazeki*. Un lot prélevé sur des moutons de Moselle provoque sur cobaye des anticorps anti-*R. burneti* comme le sérum des moutons sur lesquels ces tiques avaient été prélevées. Quatre souches de *R. conori* sont desséchées et conservées, elles proviennent de *Dermacentor* de l'Allier (H.24), de la Moselle (W.29, Y.31), du Var (X.30).

D'autre part, *Dermacentor reticulatus* est donné comme transmettant l'encéphalite équine, la fièvre hémorragique d'Omsk, ainsi que des *Babesia*. Sous le nom de *Dermacentorites pictus*, il transmet aussi *Dermacentroxenus sibiricus*, l'agent de la fièvre exanthématique sibérienne. Nous avons déjà isolé des souches de *R. conori* de *Dermacentor reticulatus* [3] provenant de différentes régions de France.

En février 1962, en Dordogne, un enfant de 15 ans est piqué dans le cuir chevelu par un *Dermacentor reticulatus*. Cet enfant présente une température à 39° et une adénopathie généralisée. Son sérum est négatif sur la tularémie, mais positif sur deux souches de *Rickettsia conori* à 1/1280.

Les frottis des *Dermacentor reticulatus* prélevés sur son chien (Q.28) mettent en évidence de grosses masses violettes, mal définies, en grappe. L'inoculation au cobaye et au lapin ne donnent pas de réactions sérologiques. Le passage par voie nasale est aussi négatif; par contre, un mérion répond sur *R. prowazeki* et *R. burneti* et un autre sur le groupe psittacose.

D'autres observations sont aussi suggestives. On voit chez des sujets, à la suite de piqûre de tiques, évoluer une lésion locale, une réaction ganglionnaire, puis une atteinte oculaire des différents plans avec ou sans hyperthermie.

On a étudié neuf lots de ces tiques provenant de quatre départements : Allier, Cher, Dordogne, Moselle et prélevés sur bovin, chien, mouton. Les frottis de quatre lots mettent en évidence des rickettsies ou des corps punctiformes; dans deux lots, la réaction de Coons met en évidence un antigène *R. conori*. Deux lots provoquent des anticorps vis-à-vis de cet antigène, un autre vis-à-vis de *R. burneti*. Deux souches Q.34 et J.29 sont desséchées, elle sont du type *R. conori*.

Cet exposé nous montre que ces deux *Dermacentor*, *contrairement* à ce que nous avons vu pour les *Ixodes ricinus* ou *hexagonus*, permettent l'isolement facile de *R. conori*.

Nous avons vu aussi que comme les *Ixodes*, ils peuvent conserver des antigènes du type psittacose ou néorickettsien. Quelquefois un même lot peut contenir plusieurs antigènes, des sujets piqués par des tiques peuvent répondre sur *R. prowazeki*, deux souches de *R. conori* répondre de façon différente, ce qui doit malheureusement faire envisager une multitude de combinaisons antigéniques comme on peut le voir pour les bactéries ou les virus. Cependant l'antigène vivant produit une immunité beaucoup plus large.

(1) P. Giroud, M. Capponi et N. Dumas, *Path. Microbiol.* (Bâle), 24, 1961, suppl. p. 104.
(2) P. Giroud et J. Colas-Belcour, *Bull. Soc. Path. exot.*, 50, 1957, p. 194.
(3) P. Giroud, M. Capponi, N. Dumas, J. Colas-Belcour et R. Masson, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 611.

(*Service des Rickettsioses, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 MAI 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Sont offerts en hommage à l'Académie :

— un Ouvrage intitulé *Cahier de Notes*, 1850-1860 *de* CLAUDE BERNARD, par M. **ROBERT COURRIER** qui en a écrit la préface. Il s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie une reproduction du *Cahier de Notes*, écrites par Claude Bernard entre 1850 et 1860. Il s'agit de l'édition intégrale du *Cahier rouge*, présentée et commentée par M. Grmek et dont j'ai écrit la préface (Gallimard, 1965).

L'Administrateur du Collège de France, M. Marcel Bataillon, qui a prié M. Grmek d'établir le catalogue des manuscrits de Claude Bernard déposés dans notre Maison, l'a autorisé en outre, au nom du Collège, à publier le fameux *Cahier rouge*. Cette publication survient intentionnellement alors que va être célébré avec éclat, au mois de juin, le centenaire de l'*Introduction à l'étude de la Médecine expérimentale*.

— par M. **ROGER HEIM**, *Histoire du curare. Les poisons de chasse en Amérique du Sud*, par M. **JEHAN VELLARD**.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, par B. TRÉMILLON; Préface de GASTON CHARLOT.

2° *Tables de logarithmes de logarithmes log-log, logarithmes de cologarithmes log-colog, logarithmes log à six décimales*, par G. BARRIÈRE.

3° *Recherches sur la théorie générale des systèmes formels*, par JEAN PORTE.

4° Ministère de l'Éducation Nationale. Comité des travaux historiques et scientifiques : *Actes du* 88e *Congrès national des Sociétés savantes*, Clermont-Ferrand, 1963. *Section de Géographie*.

5° *Adanson. The Bicentennial of Michel Adanson's* « Familles des plantes ». Part two, publié à l'occasion du Symposium national des 18 et 19 août 1963, à Pittsburgh (U. S. A.).

6° *Juicios y comentarios a la obra de Beauperthy*, par ROSARIO BEAUPERTHUY DE BENEDETTI.

7° *The invention of Araldite* : 1944-1964. *The recognition of the bonding properties of epoxy (ethoxyline) resins*, par EDUARD PREISWERK.

8° Cuadernos de Historia de la Salud Publica : *Laura Martinez de Carvajal y del camino (Primera graduada de medicina en Cuba). En el Septuagésimo Quinto Aniversario de su Graduacion* (15 de Julio de 1889).

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **MAURICE ROY**, désigné par l'Académie pour la représenter dans différentes réunions scientifiques internationales, s'exprime en ces termes :

Pour ne pas abuser de l'attention de l'Académie, je voudrais lui rendre compte en une seule fois, et brièvement, de trois réunions scientifiques internationales dont, à des titres divers et en des tâches inégalement légères, j'ai eu à assumer la présidence dans les dernières semaines.

La première de ces réunions a été un Symposium de l'Union Internationale de Mécanique théorique et appliquée, qui s'est tenu à Paris, du 13 au 16 avril dernier. L'Union, en raison de l'exiguïté de ses ressources, n'ayant pu subventionner un symposium proposé, au nom de Collègues britanniques, par le Professeur R. E. D. Bishop, la Société Française des Mécaniciens a pu offrir une solution, sous un patronage conjoint avec le Comité de Mécanique de la Royal Society, London. Ce symposium a réuni une quarantaine de participants, tous choisis selon la formule de l'Union, c'est-à-dire « invités » par le Comité Scientifique présidé par le Professeur Bishop et une vingtaine d'observateurs, les uns et les autres appartenant en fait à huit nations européennes. L'objet, précis et limité de ce symposium, était de présenter et discuter les récents progrès accomplis dans la Mécanique des vibrations linéaires. Il offrait ainsi un intérêt éducatif, et visait la diffusion, parmi les ingénieurs de bon niveau, des améliorations les plus récentes apportées à de bonnes théories en vue de leur application à la technique. Les comptes rendus de ce symposium seront publiés incessamment par la Société Française des Mécaniciens dans son organe, la *Revue Française de Mécanique*.

Il est à noter que la prédominance britannique dans la participation à ce symposium, laquelle découlait naturellement des origines de l'initiative

du Professeur Bishop, s'est parfaitement accommodée d'un emploi alterné des langues française et anglaise grâce au concours de traducteurs bénévoles.

La seconde réunion s'est tenue également à Paris, du 20 au 23 avril dernier. Elle constituait un symposium consacré à la « détermination des trajectoires de corps célestes artificiels à partir de leur observation », et organisé sous le patronage conjoint de C.O.S.P.A.R., de l'Union Internationale de Mécanique déjà mentionnée et de l'Union Astronomique Internationale. Ce symposium renouvelait et prolongeait, en quelque sorte, celui qu'à Paris également et en 1962 j'avais organisé pour l'Union de Mécanique afin de confronter les enseignements tirés de l'observation des satellites artificiels quant aux diverses forces réelles auxquelles sont soumises ces réalisations humaines de Mécanique céleste.

Grâce à la très compétente et diligente préparation assumée par le Docteur Kovalevsky, du Bureau des Longitudes, ce symposium a groupé une trentaine de participants englobant, notamment, d'éminents spécialistes des États-Unis et de l'Union Soviétique, et a été un très réel succès de travail coopératif et fécond.

La troisième réunion dont je désire rendre compte vient de se tenir en Argentine, du 9 au 21 mai. Comme chaque année depuis 1960, où elle se tenait à Nice et pour la première fois, cette réunion associait l'Assemblée plénière de C.O.S.P.A.R. et le Symposium international de Science spatiale dont cette Assemblée offre l'occasion.

Prévue pour se tenir à Buenos-Aires du 8 au 21 mai, cette réunion s'est tenue en fait du 9 au 21 mai à Mar del Plata, grande station balnéaire située à 410 km de la capitale de l'Argentine, et hors saison à cette époque. Ce transfert d'une réunion internationale groupant plus de 300 participants appartenant à 31 nations, décidé la veille de son début, a été réalisé d'une façon quasi parfaite, grâce à un véritable « pont aérien ».

Le Comité Mondial de la Recherche Spatiale, en abrégé C.O.S.P.A.R., groupe maintenant, outre les dix Unions Scientifiques qui l'ont fondé au sein du Conseil International des Unions Scientifiques, 31 Institutions scientifiques nationales adhérentes, parmi lesquelles s'inscrit notre Académie. Il est à noter que, sur les 31 pays ainsi associés, deux seulement lancent des satellites tandis que le nombre de ceux qui lancent des fusées de recherche spatiale s'élève maintenant à 11.

Les Groupes de Travail, qui incarnent la productivité de C.O.S.P.A.R., ont poursuivi et développé leur tâche avec ardeur. Un nouveau Groupe a été formé pour s'occuper des expériences spatiales intéressant les propriétés et la dynamique de la Troposphère et de la Stratosphère c'est-à-dire, en bref, pour traiter dans le domaine de la recherche spatiale des problèmes qui conditionnent le progrès de la Météorologie au sens classique, voire son évolution vers une science atmosphérique plus large et plus compréhensive.

Le symposium de C.O.S.P.A.R. se tenait cette année en Argentine pour témoigner à la jeune science spatiale de ce pays et de l'Amérique latine

l'intérêt et l'estime que leur portent les spécialistes des autres nations du Monde. Il a donné l'occasion à de nombreux esprits dynamiques et de haute valeur d'affirmer le désir que la coopération active favorisée par C.O.S.P.A.R. soit développée par ce Comité, en bon accord certes avec les Unions participantes, mais sans substituer de fallacieuses querelles d'attributions au véritable service du progrès de la Science.

Je dois signaler aussi que la réunion de C.O.S.P.A.R. a pu voir sur l'écran, grâce à la coopération de la N.A.S.A., aux États-Unis, et à celle de l'Académie des Sciences de l'Union Soviétique, la projection de deux films sensationnels et admirables, celui des approches successives de la Lune par les satellites américains *RANGER VII, VIII, IX* et celui de l'excursion pratiquée, hors de son véhicule spatial et satellisé, par le Cosmonaute Leonov.

La prochaine Assemblée de C.O.S.P.A.R. se tiendra du 10 au 19 mai 1966 à Vienne, sur l'invitation de l'Académie des Sciences d'Autriche. Elle sera, selon l'usage précédent, accompagnée, du 12 au 18 mai, par un symposium de Science spatiale, présenté sous une forme nouvelle en conjonction avec des séances publiques des Groupes de Travail. Deux sujets particuliers retiendront l'attention de ce symposium : la Lune et les Planètes, d'une part, les interactions de l'Atmosphère neutre et de l'Atmosphère ionisée, d'autre part.

Il a été noté qu'à Mar del Plata, la délégation française, en exposant le programme de recherches de notre pays, a mentionné la possibilité, pour le futur champ de tir spatial de Guyane, d'être utilisé aux recherches d'autres nations, selon des accords bi- ou multilatéraux.

DÉSIGNATIONS.

M. Jean Lecomte est désigné pour représenter l'Académie au *VIIIe Congrès sur la Spectroscopie moléculaire*, qui se tiendra à Copenhague du 14 au 20 août 1965.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes formels* $\mathcal{C}_i$, $\mathcal{C}_i^*$, $\mathcal{C}_i^=$, $\mathcal{D}_i$ *et* NF_i.

Note (*) de M. **Newton C.A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

Présentation de nouveaux résultats sur les systèmes formels $\mathcal{C}_i$, $\mathcal{C}_i^*$, $\mathcal{C}_i^=$, $\mathcal{D}_i$ et NF_i; on observe, aussi, qu'un des postulats de NF_i, $0 < i \leqq \omega$, doit être restreint, pour que ces derniers systèmes ne soient pas triviaux (1).

1. En $\mathcal{C}_1$ nous pouvons définir une négation « forte » de la manière suivante :

$$\neg^* A \quad \text{abrège} \quad \neg A \,\&\, A^0.$$

Si dans une formule F de $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_1^*$, $\mathcal{C}_1^=$, $\mathcal{D}_1$ ou NF_1, on substitue les occurrences du symbole $\neg$ par des occurrences de $\neg^*$, la formule obtenue sera dénotée par F^*. Si Γ désigne la succession des formules $F_1, F_2, \ldots, F_n$, la succession $F_1^*, F_2^*, \ldots, F_n^*$ sera dénotée par Γ^*.

On a, donc :

Théorème 1. — *Si* $\Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0$, *on a* $\Gamma^* \vdash F^*$ *en* $\mathcal{C}_1$ (2).

Corollaire 1. — $\vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0$ *entraîne* $\vdash F^*$ *en* $\mathcal{C}_1$.

Corollaire 2. — *Si* $\Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0^*$ (*ou en* $\mathcal{C}_0^=$ *ou en* $\mathcal{D}_0$), *alors* $\Gamma^* \vdash F^*$ *en* $\mathcal{C}_1^*$ (*ou en* $\mathcal{C}_1^=$ *ou en* $\mathcal{D}_1$).

Corollaire 3. — Si $\vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0^*$ (*ou en* $\mathcal{C}_0^=$ *ou en* $\mathcal{D}_0$), *alors* $\vdash F^*$ *en* $\mathcal{C}_1^*$ (*ou en* $\mathcal{C}_1^=$ *ou en* $\mathcal{D}_1$).

Le théorème 1 et ses corollaires montrent que, dans un certain sens, les calculs classiques $\mathcal{C}_0$, $\mathcal{C}_0^*$, $\mathcal{C}_0^=$ et $\mathcal{D}_0$ sont contenus, respectivement, en $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_1^*$, $\mathcal{C}_1^=$ et $\mathcal{D}_1$. Des résultats analogues sont valables pour les calculs $\mathcal{C}_i$, $\mathcal{C}_i^*$, $\mathcal{C}_i^=$ et $\mathcal{D}_i$, $1 < i < \omega$. Comme il est immédiat, si en $\mathcal{C}_\omega$ on définit $\neg_F A$ comme abréviation de $A \supset F \,\&\, \neg F$, la négation $\neg_F$ a, au moins, les propriétés de la négation du calcul propositionnel intuitionniste minimal.

2. En NF_1 (3) nous avons formulé le postulat (N_2) de séparation comme suit :

$$\exists y.\, \forall x (x \in y \sim F(x)),$$

où la variable y ne figure pas libre en $F(x)$ et où cette dernière formule est normale. Toutefois, avec (N_2), nous pouvons démontrer, en NF_1, la formule $\exists \hat{x} \hat{y} (x = \{y\})$, ainsi qu'on peut le voir sans difficulté. D'un autre côté, on a en NF_1 :

$$\vdash \forall t \exists y,\, \forall x (x \in y \sim \exists z (x \notin z \,\&\, (x \in z)^0 \,\&\, \{x\}\, tz)),$$

puisque la formule $\exists z(x \notin z \,\&\, (x \in z)^0 \,\&\, \{x\} tz)$ est stratifiée. Mais, comme $\vdash \exists \hat{x}\hat{y}(x = \{y\}$, il suit :

$$\vdash \exists y, \forall x (x \in y \sim \exists z (x \notin z \,\&\, (x \in z)^0 \,\&\, \{x\} \hat{x}\hat{y} (x = \{y\}) z)),$$

donc

$$\vdash \exists y, \forall x (x \in y \sim \exists z (x \notin z \,\&\, (x \in z)^0 \,\&\, \{x\} = \{z\})),$$

donc

$$\vdash \exists y, \forall x (x \in y \sim \exists z (x \notin z \,\&\, (x \in z)^0 \,\&\, x = z)),$$

et

$$\vdash \exists y, \forall x (x \in y \sim x \notin x \,\&\, (x \in x)^0),$$

et cette dernière formule trivialise NF_1, comme nous avons démontré antérieurement ([4]).

Si au lieu de la définition du couple ordonné de Quine, employée par Rosser ([5]), nous utilisons la définition de Kuratowski, la formulation précédente de (N_2) conduit, aussi, à des difficultés relativement aux paradoxes de Cantor et de Burali-Forti, en relation avec le théorème 1 et de ses corollaires.

Pour restreindre le postulat (N_2), on a besoin de modifier la définition de la formule normale. Nous disons que le symbole $\neg$ figure essentiellement dans la formule F si, et seulement si, F est du type $\neg F_1$, ou si F est d'un des types $F_1 \supset F_2$, $F_1 \,\&\, F_2$ ou $F_1 \vee F_2$, où $\neg$ figure essentiellement en F_1 et F_2, ou si F est d'un des types $\forall x F_1$ ou $\exists x F_2$, où $\neg$ figure essentiellement en F_1. On dit que la formule F est *normale* si, et seulement si, F est stratifiée, ou si en F ne figure pas la combinaison symbolique abrégée par ^{0}, mais $\neg$ figure essentiellement dans cette formule.

Remarque. — Une autre manière de modifier NF_1, apparemment plus sûre, est de maintenir (N_2) seulement dans le cas où $F(x)$ est stratifiée et de postuler directement l'existence de certaines « classes inconsistantes », telles que la classe de Russell.

Théorème 2. — *Si* $\Gamma \vdash F$ *en* NF_0, *alors* $\Gamma^* \vdash F^*$ *en* NF_1.

Corollaire 1. — *Si* $\vdash F$ *en* NF_0, *alors* $\vdash F^*$ *en* NF_1.

Corollaire 2. — *Si la formule* F *est identique à* F^* *et si* F *est incompatible avec les postulats de* NF_0, *alors* F *trivialise* NF_1.

Corollaire 3. — *L'axiome du choix trivialise* NF_1.

Démonstration. — Conséquence des propositions ci-dessus et du résultat de Specker, suivant lequel l'axiome du choix est incompatible avec les postulats de NF_0 ([6]).

Relativement aux systèmes NF_i, $1 < i < \omega$, introduits dans une Note précédente ([7]), sont valables, des résultats analogues; en particulier, le postulat (N_2^i) doit être restreint.

3. Nous considérons maintenant le système NF_ω.

THÉORÈME 3. — NF_ω, *sans une nouvelle définition de la formule* ω*-normale, est trivial.*

Démonstration. — La méthode de Moh Shaw-Kwei, pour dériver des paradoxes ([8]), peut être adaptée au cas de NF_ω; ainsi, de

$$\vdash \exists z, \forall x (x \in z \sim (x \in x \supset A)),$$

où A est une formule sans occurrences libres des variables x et z, on peut déduire, en NF_ω, $\vdash A$.

THÉORÈME 4. — *Le système* τ_ω ([9]) *est trivial.*

THÉORÈME 5. — *Si l'on ajoute à la logique positive (classique ou non) le prédicat binaire* $\in$ *et le postulat de séparation (sans des restrictions convenables), le système résultant est trivial.*

Nous devons, donc, modifier la définition de la formule ω-normale. La nouvelle définition est la suivante : F est ω-normale si, et seulement si, F est stratifiée ou si $\neg$ figure essentiellement en F.

4. Apparemment, nous pouvons formuler en NF_1 le postulat de séparation sous une forme plus forte (qui, dans NF_0, est une conséquence de la formulation usuelle) :

$$(N_2^*)\ \exists y, \forall x (x \in y \sim \exists x_1 \exists x_2 \ldots \exists x_n (x = \langle x_1, x_2, \ldots, x_n \rangle \,\&\, F(x_1, x_2, \ldots, x_n))),$$

où les variables x et y ne figurent pas libres en $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ et où cette formule est normale (ou 1-normale); dans l'hypothèse $n = 1$, (N_2^*) est, par convention, le postulat usuel de séparation $(n \geq 1; \langle x_1 \rangle = x_1)$. Les variables x et y sont supposées distinctes et, aussi, différentes de $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

(N_2^*) entraîne, comme dans le cas classique, les infinis paradoxes de Russell pour les relations. Si $y(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ dénote $\langle x_1, x_2, \ldots, x_n \rangle \in y$, on a en NF_1 les conséquences suivantes de (N_1^*) :

$$\exists y (y(y, y) \sim \neg y(y, y)),$$
$$\exists y (y(y, y, y) \sim \neg y(y, y, y)), \quad \ldots.$$

Pour les systèmes NF_i, $1 < i \leq \omega$, nous pouvons faire des remarques semblables.

5. Pour finir, nous remarquons qu'un problème à première vue intéressant serait d'étudier le postulat de séparation relativement à la question de la trivialité, lorsqu'on utilise comme logique sous-jacente la logique positive, $\mathcal{C}_\omega^=$ ou un autre calcul qui ne soit pas finiment trivialisable. Ce problème est analogue au problème traité par Skolem ([10]) et Chang ([11]), sur la consistence du postulat de séparation dans certaines logiques polyvalentes.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) Cette Note est la continuation de plusieurs autres : N. C. A. DA COSTA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3790; 258, 1964, p. 27, p. 1111, p. 1366, p. 3144 et A. I. ARRUDA et N. C. A. DA COSTA, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2943. La terminologie et les notations sont transposées de ces Notes.

([2]) Ce théorème est démontré dans un papier du présent auteur et de M. Marcel Guillaume, qui sera publié dans *Portugaliæ Mathematica*.

([3]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3144.

([4]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1366 et 259, 1964, p. 2943. Sur la méthode employée pour montrer que le postulat de séparation, sans la nouvelle restriction, trivialise NF_1, *voir* ROSSER, *J. Symb. Log.*, 4, 1939, p. 15-24.

([5]) ROSSER, *Logic for mathematicians*, 1953, p. 280-284.

([6]) SPECKER, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 39, 1953, p. 972-975.

([7]) Dernière Note citée sous ([1]).

([8]) MOH SHAW-KWEI, *J. Symb. Log.*, 19, 1954, p. 37-40.

([9]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1366-1368.

([10]) SKOLEM, *Z. Math. Logik*, 3, 1957, p. 1-17 et *Math. Scandinavica*, 8, 1960, p. 127-136.

([11]) CHANG, *Math. Scandinavica*, 13, 1963, p. 9-30.

(*Instituto de Matemática da Universidade do Paraná, Brésil.*)

ALGÈBRE DES TREILLIS. — *Treillis série-parallèle.*
Note (*) de M. CLAUDE BENZAKEN, présentée par M. Jean Leray.

La notion de treillis série-parallèle est définie dans le cadre des ensembles ordonnés finis par une condition de chaîne. Elle pourrait être étendue aux ensembles ordonnés infinis. Elle rejoint la notion habituellement admise de réseau série-parallèle mais peut conduire à diverses généralisations.

Notations permanentes. — T étant un ensemble ordonné, $\leq$ est le signe de la relation d'ordre (notation duale $\geq$), $<$ est celui de l'ordre strict associé (notation duale $>$).

$x \prec y \Leftrightarrow x < y$ et $\nexists z : x < z < y$. On définit $(x \leq y)$:

$$[x, y] = \{ z \in T ; x \leq z \leq y \},$$
$$]x, y[= \{ z \in T ; x < z < y \}.$$

On désignera par chaîne d'extrémités x, y $(x \leq y)$ toute partie maximale totalement ordonnée de $[x, y]$; dans le cas fini une chaîne d'extrémités x, y est une suite $x_0, x_1, \ldots, x_n$ vérifiant

$$x_0 = x, \qquad x_n = y, \qquad x_i \prec x_{i+1}.$$

Définition 1. — Un ensemble SP (série-parallèle) est un ensemble T ordonné, fini :

a. possédant un élément nul o et un élément universel u;

b. tel que pour tout couple x, y $(x \leq y)$ toute chaîne d'extrémités x, u coupe (a au moins un élément commun avec) toute chaîne d'extrémités o, y.

THÉORÈME 1. — *Tout ensemble* SP *est un treillis.*

Cela est évident si T est une chaîne. Soient x, $y \in T$ non comparables. Montrons par exemple qu'ils ont une borne supérieure (notée $x \cup y$). Il y a des majorants communs minimaux à x et y (finitude de T). S'il y en avait deux distincts z_1 et z_2 on formerait deux chaînes : $o \ldots y \ldots z_2$ et $x \ldots z_1 \ldots u$ se coupant en z puisque $x < z_2$. z est distinct de o, x, y, z_1, z_2, u et vérifie $x < z < z_2$; en outre z est comparable à y; mais $y \nless z$ sinon z_2 n'est pas majorant minimal et $z \nless y$ sinon $x < y$ (d'où contradiction)

Désormais on ne distinguera plus ensemble SP et treillis SP.

THÉORÈME 2. — *Les propositions suivantes sont équivalentes :*

(*a*) T *est un treillis* SP;

(*b*) T *est un treillis fini qui vérifie :* $\forall x, y : x < y$, $\forall z$ *non comparable à* x *et* y, *alors* $x \cup z = y \cup z$;

(*c*) *proposition duale de* (*b*).

Démonstration. — Il suffit de démontrer que $(a) \Leftrightarrow (b)$.

$(a) \Rightarrow (b)$ car, posant $z_1 = x \cup z$ on a $y \ngeq z_1$ sinon $y \geq z$; les chaînes $o \ldots z \ldots z_1$ et $x \ldots y \ldots u$ se coupant en a $(x < z_1)$, a est comparable

à y et z et $x \leqq a \leqq z_1$. Mais $a \nless y$ sinon : $z \leqq a \Rightarrow z \leqq y$ et $a < z \Rightarrow x \leqq z$. Donc $y \leqq a$, d'où $y \leqq z_1$ et $z_1 = y \cup z$.

$(b) \Rightarrow (a)$. Soient deux chaînes $o y_1 \ldots y_1 y_0$ et $x_0 x_1 \ldots x_r u$ avec $x_0 < y_0$. On peut supposer que $x_1 \nless y_0$ et $x_0 \nless y_1$, sinon on tronquerait l'une des deux chaînes. On vérifie aisément que, sauf $y_1 = x_0$ (les chaînes se coupant alors), y_1 n'est pas comparable à x_0; y_1 est comparable à x_1, sinon $y_1 \cup x_1 = y_1 \cup x_0 = y_0$ et $x_1 < y_0$. Donc, puisque $y_1 \ngtr x_1$, alors $y_1 \leqq x_1$; ce qui entraîne $y_1 \cup x_0 = x_1 = y_0$.

Dans tous les cas les chaînes se coupent.

Corollaire 1. — *Tout sous-treillis d'un treillis* SP *est* SP.

Corollaire 2. — *Dans un treillis* SP *si a, b sont non comparables entre eux, alors $\forall x$ non comparable à $a \cap b$ (resp. $a \cup b$), x n'est comparable ni à a ni à b.*

Définition 2. — On appelle couple fondamental d'un treillis SP tout couple d'éléments x, y vérifiant

$$x < y,$$
$$\exists\, a, b \in]x, y[\quad \text{tels que} \quad a \cup b = y \quad \text{et} \quad a \cap b = x.$$

Remarque. — Si T est une chaîne il n'y a aucun couple fondamental. Dans le cas contraire il y en a toujours au moins un.

Lemme 1. — *Si le couple (x, y) est fondamental, alors le segment $[x, y]$ est complémenté.*

Soit $z \in]x, y[$. Par définition $\exists\, a, b \in]x, y[$: $a \cup b = y$ et $a \cap b = x$. Si z est comparable à a, il ne l'est pas à b. Dans ce cas $z \cap b = a \cap b = x$ et $z \cup b = a \cup b = y$. Si z n'est comparable ni à a ni à b, alors si $z \cup b \neq y$, $z \cup b$ n'est pas comparable à a. Par suite :

$$a \cap (z \cup b) = a \cap z = a \cap b = x,$$

et de même

$$a \cup z = a \cup (z \cup b) = a \cup b = y.$$

Lemme 2. — *Deux couples fondamentaux ne sont jamais enchevêtrés.*

En effet, si (p, q) et (r, s) fondamentaux vérifiaient : $p < r < q < s$ alors $\exists\, r_1 \in]p, q[$ complément relatif de r dans $[p, q]$ et $\exists\, q_1 \in]r, s[$ complément relatif de q dans $[r, s]$. Les éléments q et q_1 sont non comparables et r_1 n'est pas comparable à $q \cap q_1 = r$, d'où (corollaire 2) r_1 n'est pas comparable à q et q_1 (absurde).

Définition 3. — On dit que le couple (x, y) d'un treillis SP est permis si : (a) $x < y$; (b) il n'existe aucun couple fondamental (p, q) enchevêtré avec (x, y).

Remarque. — Il résulte de la définition que :

1° $x \prec y \Rightarrow (x, y)$ est permis. On l'appellera couple trivial.

2° (x, y) fondamental $\Rightarrow (x, y)$ est permis.

3° (o, u) est toujours permis.

Citons, à titre de curiosité, le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Soient* T *un treillis* SP *et* $x < y$. *Une condition nécessaire et suffisante pour que* $T_1 = T -]x, y[$ *soit un sous-treillis est que* (x, y) *soit permis.*

Définition 4. — $\mathcal{C}$ étant un ensemble de couples (x, y) ordonnés $(x < y)$, on appelle $\mathcal{C}$-suite simple d'extrémités x_0, x_n toute suite $x_0, x_1, x_2, \ldots, x_n$ vérifiant :

$$x_i \neq x_j \quad \text{si} \quad i \neq j;$$

$$\text{L'un des couples (et un seulement) } (x_i, x_{i+1}) \quad \text{ou} \quad (x_{i+1}, x_i) \in \mathcal{C}.$$

Définition 5. — Un ensemble $\mathcal{C}$ de couples ordonnés est dit génératif si :

(*a*) tout couple trivial (x, y) : $(x \prec y) \in \mathcal{C}$;

(*b*) tout couple de $\mathcal{C}$ est permis;

(*c*) deux couples de $\mathcal{C}$ ne sont jamais enchevêtrés.

THÉORÈME 4. — T *étant un treillis* SP *et* $\mathcal{C}$ *étant un ensemble génératif de couples ordonnés, alors toute* $\mathcal{C}$*-suite simple* $o, x_1, x_2, \ldots, u$ *d'extrémités* o, u *est croissante* $(x_i < x_{i+1})$.

Réciproquement si $\mathcal{C}$ *est un ensemble de couples ordonnés contenant tout couple trivial et si toute* $\mathcal{C}$*-suite simple d'extrémités* o, u *est croissante, alors* $\mathcal{C}$ *est un ensemble génératif.*

PROPOSITION DIRECTE. — Soit la $\mathcal{C}$-suite simple $o, x_1, x_2, \ldots, x_n, u$. Nous avons $o < x_1$. Supposons qu'au rang p nous ayons $o < x_1 < x_2 < \ldots < x_p$ mais $x_{p+1} < x_p$.

Alors pour $q \geq p + 1$, on aurait $x_q < x_p$ sans quoi à un certain stade $x_q < x_p < x_{q+1}$ et x_q s'intercalerait de o à x_p entre x_r et x_{r+1} (suite simple); les couples (x_r, x_{r+1}) et (x_q, x_{q+1}) seraient alors enchevêtrés. Par conséquent, on aurait $u < x_p$. Cela est absurde, sauf si $p = n + 1$.

PROPOSITION RÉCIPROQUE. — Montrons d'abord que les couples ne sont pas enchevêtrés. Sinon $\exists (p, q)$, $(r, s) \in \mathcal{C}$ avec $p < r < q < s$. Alors on peut trouver une $\mathcal{C}$-suite simple $o, \ldots, p; q, \ldots, r; s, \ldots, u$ (de o à p, de q à r, et de s à u, on utilise des couples triviaux). Cette suite n'est pas croissante.

Montrons à présent que les couples de $\mathcal{C}$ sont permis.

Sinon $\exists (x, y) \in \mathcal{C}$ avec (p, q) fondamental tel que $p < x < q < y$. Soit x_1 un complément de x dans $[p, q]$. On peut définir deux chaînes triviales

$$p\, t_1\, t_2 \ldots x\, r_n \ldots r_1\, q \quad \text{et} \quad p\, v_1\, v_2 \ldots x_1\, w_1\, w_2 \ldots q$$

n'ayant en commun que p et q.

On peut construire alors une $\mathcal{C}$-suite simple :

$$o, \ldots, p\, v_1\, v_2, \ldots, x_1\, w_1\, w_2, \ldots, q\, r_1\, r_2, \ldots, r_n\, x\, y, \ldots, u$$

(de o à p et de y à u on utilise des couples triviaux). Cette suite n'est pas croissante.

Ce dernier théorème permet de construire à partir d'un treillis SP et d'un ensemble génératif de couples, un réseau série-parallèle [1] : on identifie les éléments de T à des nœuds, et à tout couple (x, y) de $\mathcal{C}$ on joint les nœuds x et y par une ou plusieurs branches. Réciproquement à un réseau série-parallèle entre o et u, on peut définir [1] une ordination SP des nœuds et montrer que l'ensemble des couples (x, y) de nœuds liés par au moins une branche forme un ensemble génératif de couples ordonnés.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. KUNTZMANN, *Réseau série-parallèle* (exposé d'un Séminaire : non publié).

(*Institut de Mathématiques appliquées,*
B. P. n° 7, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Relations entre formes positives sur une C^*-algèbre.* Note (*) de M. **François Combes**, présentée par M. Gaston Julia.

Étude et classement par inclusion de certains ensembles de formes linéaires positives sur une C^*-algèbre A, canoniquement associés dans le dual A′ de A, à la donnée d'une forme linéaire positive f sur A.

NOTATIONS. — (N) Nous adoptons celles de [(²), 2.4.4 et 12.1.3]. Nous supposons A réalisée par sa représentation universelle [(²), 2.7.6] comme algèbre d'opérateurs sur l'espace hilbertien $\mathfrak{h}$. Soit B son algèbre de von Neumann enveloppante [(²), 12.1.4], de commutant B′. Pour toute forme positive g sur A, nous notons ξ_g, π_g, H_g, le vecteur totalisateur, l'espace hilbertien, la représentation définis par g. On introduit $\tilde{g}$ le prolongement de g comme élément du prédual de B, F_g le support de $\tilde{g}$; F_g est le projecteur cyclique $E^{B'}_{\xi_g}$; soit $F'_g = E^{B}_{\xi_g}$. Soit N_g (resp. $N_{\tilde{g}}$) l'idéal à gauche des $x \in A$ (resp. $x \in B$) tels que $g(x^* x) = 0$ [resp. $\tilde{g}(x^* x) = 0$]. Dans le dual A′ de A nous noterons :

$E_1(f)$ l'ensemble des formes positives du type $f.a$, où $a \in A$, $(f.a(x) = f(xa))$;

$E_2(f)$ l'ensemble des formes positives majorées par un multiple de f;

$E_3(f)$ la partie positive de l'ensemble $L^2(f)$ de Tomita (⁶);

$E_4(f)$ l'ensemble des formes positives presque dominées par f [(¹), p. 64, ex. 8];

$E_5(f)$ l'adhérence de $E_2(f)$ pour la norme de A′;

$E_6(f)$ l'ensemble des formes du type $x \to f(a^* x a)$, où $a \in A$;

$E_7(f)$ l'adhérence de $E_6(f)$ pour la norme de A′.

Remarque 1. — π_g est l'application $a \to a | F'_{\tilde{g}}(\mathfrak{h})$; $\pi_{\tilde{g}}$ prolonge π_g à B [(²), 12.1.5]; c'est l'induction $b \to b | F'_g(\mathfrak{h})$. L'algèbre de von Neumann engendrée par $\pi_g(A)$ est $\pi_{\tilde{g}}(B)$.

DÉFINITION 1. — *Soient f et g deux formes linéaires positives sur* A. *Nous dirons que g est presque dominée par f si les conditions* $f(a_n^* a_n) \to 0$ et $g[(a_n - a_m)^* (a_n - a_m)] \to 0$ *entrainent* $g(a_n^* a_n) \to 0$.

Soit A_f (resp. A_g) l'espace préhilbertien séparé défini par f (resp. g). La définition 1 équivaut à la suivante [(¹), p. 64, ex. 8] : l'application identique de A définit par passage au quotient une application linéaire $A_f \to A_g$ admettant un prolongement fermé.

Remarque 2. — Appliquons la définition 1 avec une suite stationnaire (a) : $f(a^* a) = 0 \Rightarrow g(a^* a) = 0$. D'où $N_f \subset N_g$. On a donc [(²), 2.4.10] : $\operatorname{Ker} \pi_f \subset N_f \subset N_g \subset \operatorname{Ker} g$. Il existe donc sur $\pi_f(A)$, une forme g_1 telle que $g = g_1 \circ \pi_f$.

LEMME 1. — *Soit* B *une algèbre de von Neumann et* $A \subset B$ *une* C^**-algèbre fortement dense dans* B. *Soient f et $\tilde{g}$ deux formes linéaires positives normales*

sur B, f *et* g *leurs restrictions à* A. *Pour que* g *soit presque dominée par* f, *il faut et il suffit que* $\tilde{g}$ *soit presque dominée par* $\tilde{f}$.

La condition étant évidemment suffisante, prouvons sa nécessité. D'après [(1), lemme 5, p. 53], par ampliation de l'espace hilbertien, on peut se ramener au cas : $f = \omega_\alpha$, $g = \omega_\beta$. Soit (b_n) une suite dans B telle que $\tilde{f}(b_n^* b_n) = \| b_n \alpha \|^2 \to 0$ et $\tilde{g}[(b_n - b_m)^*(b_n - b_m)] \to 0$. L'algèbre A étant fortement dense dans B, pour tout $n \geq 0$, il existe $a_n \in$ A tel que : $\|(a_n - b_n)\alpha\| \leq 2^{-n}$ et $\|(a_n - b_n)\beta\| \leq 2^{-n}$. Dans A, la suite (a_n) est telle que $[f(a_n^* a_n)]^{1/2} = \|a_n \alpha\| \leq \|b_n \alpha\| + 2^{-n} \to 0$, et $[g((a_n - a_m)^*(a_n - a_m))]^{1/2} = \|(a_n - a_m)\beta\| \leq \|(b_n - b_m)\beta\| + 2^{-n} + 2^{-m} \to 0$. On en déduit $g(a_n^* a_n) = \|a_n \beta\|^2 \to 0$. D'où :

$$[\tilde{g}(b_n^* b_n)]^{\frac{1}{2}} = \|b_n \beta\| \leq \|a_n \beta\| + 2^{-n} \to 0.$$

Proposition 1. — *Avec les notations* (N), *soient* f *et* g *deux formes linéaires positives sur une* C*-*algèbre* A. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) g *est presque dominée par* f;

(ii) $\tilde{g}$ *est presque dominée par* $\tilde{f}$;

(iii) *il existe un opérateur fermé* T′ *affilié à* B′ [(1), ex. 10, p. 17] *à ensemble de définition dense dans* $\mathfrak{h}$ *tel que* $g = \omega_{T'\xi_f}$;

(iv) *il existe un opérateur fermé* t' *affilié à* $\pi_f(A)'$ *à ensemble de définition dense dans* H_f, *tel que* $g = \omega_{t'\xi_f} \circ \pi_f$.

(i) $\Leftrightarrow$ (ii) : d'après le lemme 1.

(ii) $\Leftrightarrow$ (iii) : d'après [(3), lemme 3.2, p. 250].

(ii) $\Leftrightarrow$ (iv) : Si $\tilde{g}$ est presque dominée par $\tilde{f}$, on a (remarque 2) $\tilde{g} = g_1 \circ \pi_{\tilde{f}}$ et g_1 est positive normale sur $\pi_{\tilde{f}}(B)$ (remarque 1). En particulier, $\tilde{f} = f_1 \circ \pi_{\tilde{f}}$. On vérifie immédiatement que g_1 est presque dominée par f_1. Réciproquement, si $\tilde{g} = g_1 \circ \pi_{\tilde{f}}$, g_1 étant positive normale, presque dominée par f_1, alors (ii) est vrai. Donc (iv) $\Leftrightarrow$ (ii) [(3), lemme 3.2, p. 250].

Proposition 2. — *Avec les notations* (N) *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) $g \in E_3(f)$; (ii) $N_{\tilde{f}} \subset N_{\tilde{g}}$; (iii) $F_g \leq F_f$; (iv) $\tilde{g}(I - F_f) = 0$; (v) $g = \omega_\eta \circ \pi_f$ *avec* η *adhérent à* $\pi_f(A)'\xi_f$; (vi) g *est limite en norme de formes* $f.a.$

L'équivalence de (i) et (v) est prouvée dans (4), mais notre démonstration est nouvelle.

(ii) $\Leftrightarrow$ (iii). Pour toute forme positive normale $\tilde{g}$ sur B, $I - F_g$ est le plus grand projecteur de l'idéal à gauche faiblement fermé $N_{\tilde{g}}$.

(iii) $\Leftrightarrow$ (iv) évident.

(i) $\Rightarrow$ (iv). Soit (g_n) une suite dans $E_2(f)$ $(g_n \leq \lambda_n f)$ telle que $\|g - g_n\| \to 0$. On a encore $\tilde{g}_n \leq \lambda_n \tilde{f}$ et $\|\tilde{g} - \tilde{g}_n\| = \|g - g_n\| \to 0$ [(2), 12.1.3]. Donc $\tilde{f}(I - F_f) = 0 \Rightarrow \tilde{g}_n(I - F_f) = 0 \Rightarrow \tilde{g}(I - F_f) = 0$.

(iv) $\Rightarrow$ (v). On a $f = \omega_{\xi_f}$ [(2), 12.1.3] et ξ_f est séparateur pour B_{F_f} (algèbre de von Neumann réduite de B par F_f). Donc $\tilde{g}$ restreinte à B_{F_f} est de la forme ω_η avec $\eta \in F_f(\mathfrak{h})$ [(1), th. 4, p. 233]. Alors $\tilde{g}$ et ω_η sont nulles sur $B(I - F_f)$ et $(I - F_f)B$, donc $\tilde{g}$ et ω_η sont égales sur B.

(v) $\Rightarrow$ (i). Soient $x \in \mathcal{L}(\mathfrak{h})$, β, $\beta_n \in \mathrm{H}_f$. On a

$$|\omega_{\beta_n}(x) - \omega_\beta(x)| \leq |(x\beta_n | \beta_n - \beta)| + |(x(\beta_n - \beta) | \beta)| \leq (\|\beta_n\| + \|\beta\|) \|\beta_n - \beta\| . \|x\|.$$

Soit $g = \omega_\beta \circ \pi_f$ avec $\beta = \lim \mathrm{T}'_n \xi_f (\mathrm{T}'_n \in \pi_f(\mathrm{A})')$. Posons $\beta_n = \mathrm{T}'_n \xi_f$. La relation ci-dessus prouve que $\|g - g_n\| \to 0$, où $g_n = \omega_{\beta_n} \circ \pi_f$, et l'on sait bien que $g_n \in \mathrm{E}_2(f)$.

(vi) $\Rightarrow$ (iv). Soit $g_n = f.a_n$; on a $\tilde{g}_n(\mathrm{I} - \mathrm{F}_f) = \tilde{f}[(\mathrm{I} - \mathrm{F}_f) a_n] = 0$. Si g_n tend g, en norme, $\|\tilde{g}_n - \tilde{g}\| = \|g_n - g\| \to 0$, d'où $\tilde{g}(\mathrm{I} - \mathrm{F}_f) \to 0$.

(i) $\Rightarrow$ (vi). Ceci se déduit aisément du lemme 3 ci-dessous :

Lemme 3. — 1° $\mathrm{E}_1(f) \subset \mathrm{E}_2(f) \subset \mathrm{E}_3(f) \subset \mathrm{E}_5(f)$.

2° *L'ensemble* $f.\mathrm{A}$ *des formes du type* $x \to f(xa)$, *où* $a \in \mathrm{A}$ *est dense dans* $\mathrm{L}^2(f)$ *pour la norme de* A'.

$\mathrm{E}_1(f) \subset \mathrm{E}_2(f)$: Si $f.a$ est hermitienne, Sakaï a montré [(5), prop. 1, p. 149] qu'on a $|f.a(x^*x)| \leq \|a\| f(x^*x)$ pour tout $x \in \mathrm{A}$.

$\mathrm{E}_2(f) \subset \mathrm{E}_3(f)$: Rappelons que $\mathrm{L}^2(f)$ est l'ensemble des formes $\omega_{\gamma, \xi_f} \circ \pi_f$ avec $\gamma \in \mathrm{H}_f$ [(6), prop. 2.1, p. 68]. Pour $g \in \mathrm{E}_2(f)$, on a $g = \omega_{\mathrm{T}'\xi_f} \circ \pi_f$ avec $\mathrm{T}' \in \pi_f(\mathrm{A})'$ [(2), 2.5.1]. Donc $g = \omega_{\gamma, \xi_f} \circ \pi_f$ avec $\gamma = \mathrm{T}'^2 \xi_f$, et l'on a $g \in \mathrm{L}^2(f)^+$.

$\mathrm{E}_3(f) \subset \mathrm{E}_5(f)$: Soit $g \in \mathrm{L}^2(f)$. Il existe $\gamma \in \mathrm{F}'_f(\mathfrak{h})$ tel que $g = \omega_{\gamma, \xi_f}$ sur A. On a donc $\tilde{g} = \omega_{\gamma, \xi_f}$ sur B [(2), 12.1.3], d'où :

$$|\tilde{g}(y^*)| = |(\gamma | y\xi_f)| \leq \|\gamma\| . \|y\xi_f\| = \|\gamma\| \tilde{f}(y^*y)^{\frac{1}{2}}.$$

Avec $y = \mathrm{I} - \mathrm{F}_f$, on a $\tilde{f}(\mathrm{I} - \mathrm{F}_f) = 0$.

Si g est, en outre, positive, on a $g \in \mathrm{E}_5(f)$ [prop. 2, (i) $\Leftrightarrow$ (iv)]. D'après [(6), lemme 1.1, p. 65], $f.\mathrm{A}$ est dense dans $\mathrm{L}^2(f)$ pour la norme de $\mathrm{L}^2(f)$. Pour $y \in \mathrm{A}$, en posant $k = \|f\|_{\mathrm{A}'}$, on a

$$|g(y^*)| \leq \|g\|_{\mathrm{L}^2(f)} f(y^*y)^{\frac{1}{2}} \leq \|g\|_{\mathrm{L}^2(f)} k^{\frac{1}{2}} \|y^*\|.$$

On a donc $\|g\|_{\mathrm{A}'} \leq k^{1/2} \|g\|_{\mathrm{L}^2(f)}$, et la topologie de $\mathrm{L}^2(f)$ est plus fine que celle induite par A', d'où l'assertion 2°.

Proposition 3. — *Avec les notations* (N) *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) $\mathrm{E}_5(f) = \mathrm{E}_7(f)$.

(ii) $\mathrm{N}_{\tilde{f}}$ *est un idéal bilatère de* B.

(iii) ξ_f *est totalisateur et séparateur pour l'algèbre de von Neumann* $\pi_{\tilde{f}}(\mathrm{B})$ *engendrée par* $\pi_f(\mathrm{A})$.

(i) $\Leftrightarrow$ (iii) d'après [(4), th. G et remark 4.*a*).

(iii) $\Rightarrow$ (ii). On a $\pi_{\tilde{f}}(\mathrm{B}) = \mathrm{B}_{\mathrm{F}'_f}$ et $\tilde{f}(b^* b) = \|b\xi_f\|^2$. Supposons ξ_f séparateur pour $\mathrm{B}_{\mathrm{F}'_f}$. On a alors $b \in \mathrm{Ker}\, \pi_{\tilde{f}} \Rightarrow b\mathrm{F}'_f \xi_f = 0 \Leftrightarrow b\xi_f = 0 \Leftrightarrow b \in \mathrm{N}_{\tilde{f}}$. On a donc $\mathrm{N}_{\tilde{f}} = \mathrm{Ker}\, \pi_{\tilde{f}}$, idéal bilatère.

(ii) $\Rightarrow$ (iii). On a toujours $b\xi_f = b\mathrm{F}'_f \xi_f$. Donc $b \in \mathrm{N}_{\tilde{f}} \Leftrightarrow b\mathrm{F}'_f \xi_f = 0$. Si $\mathrm{N}_{\tilde{f}}$ est bilatère, on a $\mathrm{N}_{\tilde{f}} = \mathrm{Ker}\, \pi_{\tilde{f}}$ [(2), 2.4.10], et alors les conditions $b\mathrm{F}'_f \xi_f = 0$ et $b \in \mathrm{Ker}\, \pi_{\tilde{f}}$ sont équivalentes, donc ξ_f est séparateur pour $\pi_{\tilde{f}}$.

LEMME 4. — 1° $E_2(f) \subset E_4(f) \subset E_5(f)$.

2° *Pour avoir* $E_4(f) = E_5(f)$, *il suffit que le projecteur* $F'_f = E^B_{\xi_f}$ *soit fini dans l'algèbre de von Neumann* B'.

$E_2(f) \subset E_4(f)$: Si $g \in E_2(f)$, on a $g = \omega_{t'\xi_f} \circ \pi_f$ avec $t' \in \pi_f(A)'$ [(2), 2.5.1]. Donc $g \in E_4(f)$ (prop. 1).

$E_4(f) \subset E_5(f)$: Si $g \in E_4(f)$, on a $\tilde{g} \in E_4(\tilde{f})$ [prop. 1, (ii)]. Donc $N_{\tilde{f}} \subset N_{\tilde{g}}$ (rem. 2), donc $g \in E_5(f)$ (prop. 2). Enfin 2° est une application de [(3), th. 2, p. 255].

Des lemmes 3 et 4 et de [(4), th. C], on déduit les relations :

$$E_1(f) \subset E_2(f) \subset E_3(f) \subset E_5(f) \subset E_7(f) \quad \text{et} \quad E_2(f) \subset E_4(f) \subset E_5(f).$$

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. DIXMIER, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

(2) J. DIXMIER, *Les C*-algèbres et leurs représentations*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(3) H. A. DYE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 72, 1952, p. 243-280.

(4) R. V. KADISON, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 103, 1962, p. 304-379.

(5) S. SAKAÏ, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 71, 1964, p. 149.

(6) M. TOMITA, *Math. J. Okayama Univ.*, 9, 1959, p. 63-98.

(44, *rue Marx-Dormoy, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques intégrales relatives aux fonctions de Bessel et aux sommes de carrés des coefficients multinomiaux.* Note (*) de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Diverses formules relatives aux intégrales où figurent quatre fonctions de Bessel d'ordre o; relation avec des coefficients remarquables et avec la transformation cubique des intégrales elliptiques.

Définissons la fonction $c_{2,k}(-s)$, k étant entier positif par l'intégrale

$$\int_0^\infty J^k(2\sqrt{x})\,x^{s-1}\,dx = c_{2,k}(-s)\,\frac{\Gamma(s)}{\Gamma(1-s)}$$

qui converge absolument pour $0 < R(s) < \varepsilon$; par application de la transformation de Mellin (formule de Ramanujan ([1])] nous déduisons

$$J_0^k(2\sqrt{x}) = \sum c_{2,k}(n)\,\frac{(-x)^n}{n!^2},$$

développement étudié dans une Note antérieure ([2]), les $c_{2,k}(n)$ étant les sommes des carrés des coefficients k-nomiaux.

Soit maintenant

$$(1)\qquad H_k(x) = \int_0^\infty J_0^k(2\sqrt{y})\,J_0(2\sqrt{xy})\,dy;$$

il est connu ([3]) qu'on a $H_k(x) = 0$ si $x > k^2$, d'où

$$(2)\qquad c_{2,k}(s) = \int_0^{k^2} H_k(x)\,x^s\,dx.$$

D'autre part, si a, b, $c > 0$, on a (Sonine)

$$(3)\qquad \int_0^\infty J_0(2a\sqrt{y})\,J_0(2b\sqrt{y})\,J_0(2c\sqrt{y})\,dy = \pi^{-1}[\{(a+b)^2 - c^2\}\{a^2 - (a-b)^2\}]^{-\frac{1}{2}}.$$

Soit $\int_0^\infty g(y)\,J_0(2\sqrt{xy})\,dy = f(x)$, g étant convenablement choisi. Par application du théorème de Parseval, nous obtenons

$$A = \int_0^\infty g(y)\,J_0^k(2\sqrt{y})\,dy = \int_0^{k^2} f(y)\,H_k(y)\,dy,$$

d'où en particulier, la récurrence

$$(4)\qquad H_{k+1}(x) = \pi^{-1}\int_\lambda^{\min(k^2,\mu)} \frac{H_k(y)\,dy}{\sqrt{(\mu-y)(y-\lambda)}},\qquad \mu = (1+\sqrt{x})^2,\quad \lambda = (1-\sqrt{x})^2,$$

qui entraîne, pour tout k, $H_k(x) \geq 0$. Observons que si l'on connaît $f(y)$ et si $f(y)$ est continu sur $[0, k^2]$, puisqu'on peut aisément déterminer les $c_{2,k}(n)$ (moments de H_k), on peut construire les polynomes orthogonaux ayant pour poids $H_k(y)$ et de là des formules de quadrature permettant

le calcul numérique, à la précision qu'on veut, de la valeur de A. Mais on peut aussi utiliser (3) pour obtenir l'expression exacte de certaines intégrales; en effet, de

$$2\,J_0(x)\,Y_0(x) = -4\pi^{-1}\int_0^\infty J_0(2x\,\mathrm{ch}\,y)\,dy,$$

on déduit

$$J_0(2\sqrt{x})\,Y_0(2\sqrt{x}) = \pi^{-1}\int_4^\infty \frac{J_0(2\sqrt{xy})\,dy}{\sqrt{y(y-4)}};$$

on a aussi

$$2\,I_0(2\sqrt{x})\,K_0(2\sqrt{x}) = \int_0^\infty \frac{J_0(2\sqrt{xy})\,dy}{\sqrt{y(4+y)}}.$$

De là, nous pouvons tirer, si $t=\sqrt{x}$,

(5) $$H(t) = H_3(x) = \pi^{-2}\int_\lambda^{\min(\mu,4)} \frac{dy}{\sqrt{y(4-y)(\mu-y)(\lambda-y)}},$$

(6) $$H^*(t) = \int_0^\infty J_0^2(2\sqrt{y})\,Y_0(2\sqrt{y})\,J_0(2\sqrt{xy})\,dy$$

$$= -\pi^{-2}\int_{\max(4,\lambda)}^{\mu} \frac{dy}{\sqrt{y(y-4)(y-\lambda)(\mu-y)}},$$

(7) $$H^{**}(t) = 2\int_0^\infty I_0(2\sqrt{y})\,K_0(2\sqrt{y})\,J_0(2\sqrt{y})\,J_0(2\sqrt{xy})\,dy$$

$$= \pi^{-1}\int_\lambda^\mu \frac{dy}{\sqrt{y(4+y)(y-\lambda)(\mu-y)}}.$$

Ces intégrales elliptiques, traitées par les formules classiques ([4]), nous donnent, en posant $F(t) = {}_2F_1(1/2,\ 1/2,\ 1;\ t) = 2\pi^{-1}K$, K étant l'intégrale elliptique complète de module $\sqrt{t}$,

(8) $$H^{**}(t) = \frac{1}{(1+t)\sqrt{t^2-2t+5}}\,F\left[\frac{16t}{(1+t)^2(t^2-2t+5)}\right]$$

et, si $0 < t < 1$,

(9) $$H(t) = \frac{1}{\pi\sqrt{(1+t)^3(3-t)}}\,F\left[\frac{16t}{(1+t)^3(3-t)}\right], \qquad H^*(t) = 0;$$

si $1 < t < 3$, $1 < x < 9$,

(10) $$H(t) = \frac{1}{4\pi\sqrt{t}}\,F\left[\frac{(t+1)^3(3-t)}{16t}\right],$$

(10') $$H^*(t) = \frac{-1}{4\pi\sqrt{t}}\,F\left[\frac{(t-1)^3(3+t)}{16t}\right];$$

si $t > 3$, $x > 9$,

(11) $$H^*(t) = \frac{1}{\pi\sqrt{(t-1)^3(3+t)}}\,F\left[\frac{16t}{(t-1)^3(3+t)}\right].$$

Mais la formule de transformation cubique des intégrales elliptiques ([5]) peut se mettre sous la forme

$$(12)\qquad \left\{\begin{aligned} &\operatorname{arg\,sn}\left[x, \frac{(t-1)^{\frac{3}{2}}(3+t)^{\frac{1}{2}}}{4\sqrt{t}}\right] = \frac{1}{t}\operatorname{arg\,sn}\left[x', \frac{(t-1)^{\frac{1}{2}}(3+t)^{\frac{3}{2}}}{4t\sqrt{t}}\right],\\ &x' = 4x\,\frac{t+\left(t-\frac{1}{2}\right)^2 x^2}{4+(t-1)(t+3)\,x^2} \qquad (1 \leqq t \leqq 3),\end{aligned}\right.$$

soit

$$(13)\qquad \mathrm{F}\left[\frac{(t-1)^3(3+t)}{16t}\right] = \frac{1}{t}\,\mathrm{F}\left[\frac{(t-1)(3+t)^3}{16t^3}\right]$$

et ainsi les intégrales H et H* sont des intégrales elliptiques complètes, considérées *comme fonctions du multiplicateur*, non du module.

Considérons maintenant

$$\mathrm{D}(x) = \sum c_{2,3}(n)\,(-x)^n = 2\int_0^{\infty} \mathrm{J}_0^3(2\sqrt{xy})\,\mathrm{K}_0(2\sqrt{y})\,dy;$$

nous avons à considérer la relation

$$2\int_0^{\infty} \mathrm{K}_0(2\sqrt{ay})\,\mathrm{J}_0(2\sqrt{by})\,\mathrm{J}_0(2\sqrt{cy})\,dy = [a^2+2a(b+c)+(b-c)^2]^{-\frac{1}{2}},$$

d'où

$$\mathrm{D}(x) = \pi^{-1}\int_0^{4x} \frac{dy}{\sqrt{y(4x-y)\,[y^2-2y(x-1)+(x+1)^2]}},$$

soit

$$\mathrm{D}(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{(1+x)^3(1+9x)}}\,\mathrm{F}\left[\frac{3x^2-6x-1}{2\sqrt{(1+x)^3(1+9x)}} - \frac{1}{2}\right],$$

l'intérêt de cette formule compliquée étant d'être l'expression de la fonction génératrice des $c_{2,3}(n)$. De plus, de l'expression de $\mathrm{H}_3(x)$, on conclura aisément que la fonction d'interpolation $c_{2,3}(s)$ est méromorphe, et n'a que des pôles simples réels et négatifs.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) G. H. Hardy, *Ramanujan*.

([2]) P. Barrucand, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5318.

([3]) Nicholson, *Quart. J.*, 48, 1920, p. 321-329.

([4]) Byrd et Friedmann, *Handbook of elliptic integrals*, Berlin, 1954.

([5]) Cayley, *Elliptic functions*, Dover Publications, p. 188 et suiv.

(*Institut Blaise Pascal*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e.)

GÉOMÉTRIE. — *Sur la classe d'Euler (ou Stiefel-Whitney) de fibrés affins plats.* Note (*) de M. **Jean-Paul Benzécri**, transmise par M. Louis Antoine.

J. Milnor [1] a généralisé au cas des fibrés affins plats de dimension 2 (base et fibre) un résultat démontré par nous pour le fibré tangent d'une variété affine plate [2]. Son résultat (sinon sa méthode de démonstration) est ici généralisé aux fibrés de fibre R^n et de base une variété compacte de dimension n.

Soit V_n une variété compacte orientable (le cas de V_n non orientable peut être traité en passant au revêtement orientable), de dimension n munie d'une triangulation comprenant les éléments suivants : des simplexes de dimension o à $n-1$, et une cellule polyédrale de dimension n, homéomorphe à une sphère. Nous noterons

$$S_0 = \{s_0^i\}; \qquad S_1 = \{s_1^i\}; \qquad \ldots; \qquad S_{n-1} = \{s_{n-1}^i\}$$

les ensembles de simplexes de dimension o, 1, ..., $n-1$ et k_n, l'unique n-cellule. Si $n > 2$, nous supposons de plus que les n sommets de tout s_{n-1}^i soient des s_0^i distincts (condition à laquelle on peut satisfaire par subdivision de la triangulation).

Soit F_n un fibré vectoriel de dimension n de base V_n, orientable (i. e. groupe structural GL^+) qui peut être muni d'une connexion affine plate (localement triviale). Soit X sa classe Stiefel-Whitney, de dimension n :

$$X \in H^n(V_n, Z).$$

On va démontrer que l'indice de Kronecker $X[V_n]$ de X pour la classe fondamentale de V_n satisfait à l'inégalité

$$|X[V_n]| < \frac{1}{2}\overline{\overline{S}}_{n-1},$$

où $\overline{\overline{S}}_{n-1}$ est le nombre des $(n-1)$-simplexes. Pour une surface orientable V_2 de genre $g > 0$, on a la triangulation classique avec $\overline{\overline{S}}_1 = 2g$ d'où le résultat de Milnor :

$$|X[V_2]| < g.$$

Soit dans R^n un polyèdre P_n (e. g. un convexe) et soit une application continue de P_n sur V_n, qui soit une carte sur k_n de l'intérieur de P_n, et envoie homéomorphiquement sur chaque p-simplexe ($p < n$) de la triangulation de V_n un certain nombre de p-simplexes du bord JP_n de P_n : en particulier, φ envoie sur chaque $s_{n-1}^i \in S_{n-1}$, *deux* simplexes de JP_n qu'on pourra noter s'^i_{n-1} et s''^i_{n-1}. V_n est obtenu à partir de P_n par identification de certains éléments de son bord (comme le tore à partir du rectangle, etc.).

L'image réciproque par φ au-dessus de P_n du fibré vectoriel F_n sur V_n sera un fibré F'_n, trivial, vue la base. L'indice $X[V_n]$, introduit plus haut,

peut se définir ainsi : soit σ une section continue sans zéro de F_n au-dessus de $V_n - k_n$: à σ correspond une section σ' de F'_n au-dessus du bord ∂P_n de P_n. Or, F'_n étant trivial, σ' définit (à une homotopie près) une application de la sphère ∂P_n, dans la sphère de même dimension des demi-droites orientées de la fibre type de F' : l'indice de cette application est, en valeur absolue, égal à $|X[V_n]|$.

Supposons maintenant que F_n possède une connexion plate, (ce qui est en particulier le cas si F_n est le fibré tangent à V_n et que celle-ci est munie d'une structure affine plate). Nous allons utiliser cette connexion pour construire une section σ et en déduire une majoration de l'indice de Kronecker, d'où résultera le théorème annoncé.

On peut en remontant sur la dimension, munir chaque $s^i_p (p < n)$ d'une structure affine, de telle sorte que la structure de chaque simplexe soit prolongée par celle des simplexes de son bord (on a ainsi une structure affine par morceaux sur $V_n - k_n$).

F'_n est, on l'a dit, trivial; et de plus, F'_n est muni d'une connexion plate qui peut être définie en identifiant F'_n à $P_n \times R^n$, ce que nous supposerons fait dans la suite.

On va construire σ en se donnant d'abord ses valeurs aux points $s^i_0 \in S_0$, sommets de la triangulation de V_n (en fait, il apparaîtra que ces valeurs doivent satisfaire à certaines conditions qui, on le verra, peuvent effectivement être satisfaites). Voici comment on étendra σ à un p-simplexe quelconque de $V_n - k_n$.

Un point $x \in s^i_p$ a des coordonnées barycentriques (dans la structure affine mise plus haut sur chaque simplexe); on écrira

$$x = \sum \lambda_j s^j_0 \qquad \left(\sum \lambda_j = 1\right),$$

les s^j_0 étant les $p+1$ sommets du p-simplexe s^i_p. Comme au-dessus de s^i_p F_n est trivial et plat on peut donner un sens clair à l'expression

$$\sigma(x) = \sum \lambda_j \sigma(s^j_0)$$

et donc prolonger continûment σ à tout $V_n - k_n$.

Reste à s'assurer que le σ ainsi construit ne s'annule en aucun point de $V_n - k_n$. C'est ici que sert l'hypothèse, faite si $n > 2$, que les sommets s^j_0 d'un même s^i_p sont tous distincts : il suffit de s'assurer que les vecteurs $\sigma(s^j_0)$ qui sont tous transportables de façon déterminée (par un chemin dans s^i_p) dans la fibre de F_n au-dessus de x s'y trouvent linéairement indépendants. Cela revient à imposer aux $\overline{\overline{S}}_0$ vecteurs $\sigma(s^i_0)$, valeurs de σ aux sommets, de satisfaire à autant d'inéquations linéaires qu'il y a de faces : or un tel système est satisfait par presque tout système de vecteurs $\sigma(s^i_0)$. En revanche, si plusieurs sommets « distincts » de s^i_p étaient, en fait, un même sommet s^j_0, les vecteurs correspondants transportés en x seraient

reliés entre eux par certaines transformations linéaires et ils pourraient, quel que soit le choix fait des valeurs aux sommets, ne pas être linéairement indépendants : Ce serait le cas notamment si un vecteur de la fibre en σ_n^i transporté suivant une arête de σ_n^i revenait égal à son opposé. Mais si $n = 2$ on a seulement à construire un champ sur une arête σ_1^i et si les vecteurs σ aux extrémités se trouvent être opposés en direction (seul cas où notre construction introduise un zéro) il n'y a qu'à faire faire au champ un « demi-tour » sur σ_1^i, ce qui nous donne un champ qui se prête aussi bien à la suite de la démonstration que le champ linéaire.

Revenons maintenant à σ' : F'_n étant identifié à $P_n \times R^n$, σ' envoie ∂P_n sur la sphère S_{n-1} des demi-droites de R^n : on va majorer l'indice de σ' en majorant « l'aire totale » de $\sigma'(\partial P_n)$ sur S_{n-1} munie d'une structure euclidienne quelconque.

Si s'^i_{n-1} est un simplexe de ∂P_n, $\sigma'(s'^i_{n-1})$ a une aire (en valeur absolue) strictement inférieure à la moitié de celle de S_{n-1} (parce qu'on a utilisé une construction linéaire); de plus, si s''^i_{n-1} dénote l'autre simplexe de ∂P_n qui correspond par φ à un même simplexe de s^i_{n-1} que s'^i_{n-1}, la contribution de s''^i_{n-1} à l'aire algébrique de σ' (∂P_n) est de signe contraire de celle de s'^i_{n-1} (parce que V_n et F_n sont *orientables*). (En dimension 2 si sur s'^i_1 σ' fait un demi-tour, les contributions de s'^i_1 et s''^i_1 s'annulent.) On a donc pour l'indice de Kronecker la majoration annoncée, chaque s^i_{n-1}, y contribuant pour strictement moins que 1/2.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. Milnor, *On the existence of a connection with curvative zero* (*Commentari Mathematici Helvetici*, 32, fasc. 3, 1958).

(2) J.-P. Benzécri, *Variétés localement plates*, Princeton, *Thèse*, 1955 et *Cahiers du Séminaire* dirigé par Ch. Ehresmann, II, Paris, Institut Henri Poincaré, 1961.

(*Faculté des Sciences,*
2, *place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structure presque quaternale sur une variété différentiable.* Note (*) de M. **Edmond Bonan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note fait suite à quatre Notes précédentes (¹) : une structure presque quaternale associe à tout point x d'une variété différentiable V_{4n}, une algèbre d'opérateurs de l'espace tangent $T_n(V_{4n})$ isomorphe au corps des quaternions H.

1. Structure presque quaternale. — Soit $H(V_m)$ un espace fibré de base V_m, de fibre type l'algèbre H des quaternions, de groupe structural le groupe, isomorphe à SO(3) des automorphismes d'algèbre. Soit $T(V_m)$ l'espace fibré tangent à la variété envisagée :

Définition 1. — *Une structure presque quaternale sur* V_m *est la donnée d'un champ global* $\mathcal{R}$, *associant à tout point* x *de* V_m *une représentation effective* $\mathcal{R}_x$ *de* $H_x(V_m)$ *dans* $T_x(V_m)$.

Il en résulte $m = 4n$ et les conditions suivantes sont équivalentes.

A. V_{4n} *est presque quaternale;*

B. V_{4n} *est recouverte par une famille d'ouverts* U, V, ... *chaque ouvert est presque quaternionien :* $(\mathfrak{I}^U, \mathfrak{J}^U)$. *Pour tout point* x *de* $U \cap V$, *pour tout couple* (U, V) *d'intersection non vide, les algèbres engendrées par* $\mathfrak{I}^U$ *et* $\mathfrak{J}^U$ *ou par* $\mathfrak{I}^V$ *et* $\mathfrak{J}^V$, *coïncident;*

C. *Il existe sur* V_{4n} *un champ global, associant à tout point* x *de* V_{4n} *un sous-espace* H_x-*vectoriel* S_x *de* $T_x \otimes H_x$ *tel que pour tout système* σ'_x, σ''_x, σ'''_x *de biconjugaisons de* H_x

$$T_x \otimes H_x = S_x \oplus S'_x \oplus S''_x \oplus S''' ;$$

D. *L'espace fibré principal des repères tangents à* V_{4n} *admet un sous-fibré principal* $E^a(V_{4n}, GL(n, H \times Sp(1))$ (⁴).

Remarquons qu'une structure *presque quaternionienne* est une structure presque quaternale pour laquelle le fibré $H(V_{4n})$ est trivial.

Si $H(V_{4n})$ admet une section globale $x \rightsquigarrow i_x$ avec $i_x^2 = -1$, V_{4n} est en particulier presque complexe : elle sera dite *presque complexe quaternale* et le groupe structural du fibré des repères tangents se réduit à $GL(n, H) \times U(1)$ (⁵).

La structure presque quaternionienne locale $(\mathfrak{I}^U, \mathfrak{J}^U)$ détermine un projecteur $\mathfrak{S}^U$; pour tout x de $U \cap V$, les projecteurs $\mathfrak{S}^U$ et $\mathfrak{S}^V$ coïncident et par suite,

Théorème 1. — *Sur une variété presque quaternale, il existe un projecteur global* $\mathfrak{S}$ *sur les tenseurs d'ordre* 2.

Nous verrons (th. 5) que celui-ci caractérise même la structure.

Maintenant le tenseur de structure (²), [(¹), IV] de la variété presque quaternionienne $U \subset V_{4n}$ est donné par

$$T^U = \frac{2}{3}\{[\mathfrak{I}^U, \mathfrak{I}^U] + [\mathfrak{J}^U, \mathfrak{J}^U] + [\mathfrak{K}^U, \mathfrak{K}^U]\}.$$

Il vient alors le

THÉORÈME 2. — *Le tenseur de structure $\mathcal{T}$ d'une variété presque quaternale est défini localement par*

$$\mathcal{T} \equiv T^U \qquad (\text{modulo } a \wedge \mathcal{L}),$$

où a est un champ local de covecteurs, $\mathcal{L}$ un champ local d'opérateurs de T_x, $x \in U$ représentant par $\mathcal{R}_x$ un quaternion imaginaire pur.

2. STRUCTURE PRESQUE HERMITIALE. — Une structure presque quaternale étant donnée sur V_{4n} :

DÉFINITION 2. — *Une structure presque hermitiale est une structure riemannienne dont le tenseur métrique g est invariant par le projecteur $\mathcal{S}$.*

Lorsque V_{4n} est munie d'une métrique riemannienne quelconque h, nous pouvons toujours construire $g = \mathcal{S}h$ qui est encore définie positive et, par suite, une structure presque hermitiale subordonnée : on peut alors réduire $E^a(V_{4n}, GL(n, H) \times Sp(1))$ à un sous-fibré principal noté $\mathcal{E}^a(V_{4n}, Sp(n) \times Sp(1))$ $[Sp(n) \times U(1)$ pour une variété presque complexe quaternale].

Chaque ouvert U est alors muni d'une structure *presque hermitienne quaternionienne :* nous déduisons trois formes quadratiques extérieures locales F^U, G^U, H^U. Construisons la 4-forme extérieure locale

$$M^U = F^U \wedge F^U + G^U \wedge G^U + H^U \wedge H^U.$$

Dans $U \cap V$, $M^U = M^V$ et, par suite, les M^U sont les restrictions d'une 4-forme globale M, qui sera dite *forme fondamentale* de la variété presque hermitiale.

Cette forme est de rang $4n$, c'est-à-dire que $M^n \neq 0$ en tout point de la variété.

THÉORÈME 3. — *Sur une variété presque hermitiale V_{4n}, il existe une 4-forme de rang $4n$ en tout point.*

DÉFINITION 3. — *V_{4n} est dite presque kählériale lorsque la forme fondamentale est fermée.* Elle est alors cofermée.

THÉORÈME 4. — *Les nombres de Betti de rang $4n$ $(0 \leq k \leq n)$ d'une variété presque kählériale compacte sont différents de zéro.*

3. CONNEXIONS.

DÉFINITION 4. — *Nous appellerons connexion presque quaternale* (resp. hermitiale) *une connexion infinitésimale sur* $E^a(V_{4n}, GL(n, H) \times Sp(1)$ [resp. $\mathcal{E}^a(V_{4n}, Sp(n) \times Sp(1)$].

THÉORÈME 5. — *Pour qu'une connexion linéaire soit naturellement associée à une connexion presque quaternale, il faut et il suffit que la dérivation covariante dans cette connexion commute avec le projecteur $\mathcal{S}$ sur les tenseurs d'ordre* 2.

THÉORÈME 6. — *La dérivée covariante de la forme fondamentale dans une connexion presque hermitiale est nulle.*

Remarquons qu'une connexion presque quaternale ω induit toujours par [([1]), IV]

$$\omega \rightsquigarrow (\Phi\omega)^i_j = \omega^i_j + \frac{1}{2} g^{il} \overset{(\omega)}{\nabla} g_{jl}$$

une connexion presque hermitiale.

Lorsque la *connexion riemannienne* est naturellement associée à une connexion presque quaternale (donc presque hermitiale) la variété est alors *pseudokählériale*. Sur une variété pseudokählériale on peut introduire [([3]), p. 189] cinq opérateurs $K_h(M)$ ($h = 0, 1, 2, 3, 4$) associés à la forme fondamentale à dérivée covariante nulle dans la connexion riemannienne. Ces opérateurs transforment toute forme harmonique (de degré p) en une forme harmonique (de degré $p + 4 - 2h$).

4. (Contre-) exemples. — J.-P. Serre m'a indiqué le

Théorème 7. — *Pour* $n \geqq 2$, *l'espace projectif complexe* $P_{2n}(C)$ *n'admet pas de structure presque hermitiale subordonnée à sa structure d'espace kählérien elliptique.*

Théorème 8. — *L'espace projectif quaternionien admet une structure kählériale naturelle.*

E. Martinelli ([4]) a construit une métrique kählériale sur $P_n(H)$. Sa méthode utilise un plongement de $P_n(H)$ dans un espace euclidien de dimension $(2n + 1)(n + 1)$.

Définissons successivement les trois espaces quotients par la relation d'équivalence $\sim$ (le point surmontant une lettre indiquant une classe d'équivalence).

Espace projectif quaternionien :

$$P_n(H) = \{ \dot{x} \mid x \in H^{n+1}, \bar{x}.x = 1, x \sim x\lambda (\forall \lambda \in H, \bar{\lambda}\lambda = 1) \}.$$

Espace fibré tangent :

$$T(P_n(H)) = \{ (x, t)^{\cdot} \mid \ldots t \in H^{n+1}, \bar{t}.x = 0, (x, t) \sim (x\lambda, t\lambda) \}.$$

Espace fibré en algèbre :

$$H(P_n(H)) = \{ (x, q)^{\cdot} \mid \ldots q \in H, (x, q) \sim (x\lambda, \bar{\lambda}^{1} q \lambda) \}.$$

Tout ce qui est défini ci-dessous est alors invariant par Sp(1).

Représentation : $(x, q) : (x, t) \rightsquigarrow (x, tq)$.

Forme vectorielle fondamentale : $(x, \theta) : \theta = dx - x(\bar{x}.dx)$.

Métrique riemannienne : $(x, t) \rightsquigarrow 4\bar{t}.t$;

$$\boxed{ds^2 = 4 \{ d\bar{x}\, dx - (d\bar{x}.x)(\bar{x}.dx) \}.}$$

Connexion : (x, ∇)

$$(x, \nabla)(x, t) = \{ x, dt + x(d\bar{x}.t) - t(\bar{x}.d\mathring{x}) \}.$$

Celle-ci laisse la métrique invariante, et sa torsion (x, Σ) où

$$\Sigma = d0 + x(d\bar{x}. \wedge 0) + 0 \wedge (\bar{x}.dx)$$

est nulle : (x, ∇) est donc la connexion riemannienne.

Courbure (x, Ω); donnons sa valeur pour (x, t) :

$$(x, \Omega)(x, t) = \{x, 0 \wedge (\bar{0}.t) + t(\bar{0}. \wedge 0)\}.$$

5. Exemples de variétés presque quaternioniennes. — *a.* Soit X_{2n} une variété presque complexe, munie d'une connexion régulière de vecteurs au sens de H. Akbar-Zadeh ([6]). Le fibré tangent $V_{4n} = T(X_{2n})$ est alors presque quaternionien.

b. Il existe, dans les conditions précédentes, un voisinage de la diagonale Δ de $X_{2n} \times X_{2n}$ qui est une variété presque quaternionienne ([7]).

c. Nous savons que S^6 est presque complexe ([8]) : la sous-variété ouverte $S^6 \times S^6 - \Delta$ (où Δ désigne la diagonale du produit $S^6 \times S^6$) est presque quaternionienne.

d. La variété produit $S^{4n+3} \times S^1$(resp. $S^{4n+3} \times S^{4n'+3} \times S^{4n''+3} \times S^{4n'''+3}$) est presque quaternionienne.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 792, 1696 et 1988; 259, 1964, p. 45.

([2]) D. Bernard, *Thèse*, Paris, 1960.

([3]) A. Lichnerowicz, *Théorie globale...*, 1954.

([4]) E. Martinelli, *Ann. Math. Pura*, (4), 1960, p. 49.

([5]) H. Wakakuwa, *Tôhoku Math. J.*, 11, 1959 : La structure étudiée n'est autre que presque complexe quaternale. Elle n'entraîne pas, comme l'affirme le théorème 2.1 (p. 371) l'existence d'une structure presque quaternionienne.

([6]) H. Akbar-Zadeh, *Thèse*, Paris, 1959.

([7]) Cet exemple s'inspire de celui de C. Ehresmann : « le voisinage de la diagonale de $V_n \times V_n$ est presque complexe » (*Coll. Top. Alg.*, 1947).

([8]) C. Ehresmann, *Coll. Top. Alg.*, 1947; puis A. Kirkoff, *Comptes rendus*, 223, 1948, p. 1258.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur les singularités relatives à la méthode de Bairstow classique ou généralisée.* Note (*) de M. **René Dussaud**, transmise par M. Léopold Escande.

On considère les polynomes

$$f_n(x) = \sum_{i=0}^{i=n} a_i x^{n-i}, \tag{1}$$

$$g_p(x) = x^p - \sum_{i=1}^{i=p} B_i x^{p-i} \tag{2}$$

définis sur $K_1 [a_0, \ldots, a_n;\ b_1, \ldots, b_p]$ déduit du corps commutatif K par adjonctions transcendantes. Nous avons introduit [1] une division euclidienne généralisée de $f_n(x)$ par $g_p(x)$ résumée par

$$\left\{ \begin{aligned} & x^j f_n(x) = g_p(x)\, q_{n-p-j}(x) + r_j(x) \qquad (j = 0, 1, \ldots, p-1); \\ & r_j = \sum_{i=1}^{i=p} A^{i-1}_{n-p+j+1}\, x^{p-i}, \qquad q_{n-p+j}(x) = \sum_{i=0}^{i=n-p+j} A^0_i\, x^{n-p+j-1} \end{aligned} \right. \tag{3}$$

et qui donne lieu dans l'espace K_1^p à la considération des vecteurs et matrices :

$$\vec{R}_{n+j} = \begin{vmatrix} A^0_{n-p+j+1} \\ A^1_{n-p+j+2} \\ \cdots\cdots \\ A^{p-1}_{n+j} \end{vmatrix}; \qquad m = \begin{vmatrix} B_1 & 1 & 0 & \ldots & 0 \\ B_2 & 0 & 1 & \ldots & 0 \\ \cdot\cdot & \cdot & \cdot & \ldots & \cdot \\ B_{p-1} & 0 & 0 & \ldots & 1 \\ B_p & 0 & 0 & \ldots & 0 \end{vmatrix};$$

$$A_f = \begin{vmatrix} A^{p-1}_n & \ldots & A^0_{n-p+1} \\ A^{p-1}_{n+1} & \ldots & A^0_{n-p+2} \\ \cdots & \ldots & \cdots \\ A^{p-1}_{n+p-1} & \ldots & A^0_n \end{vmatrix}.$$

Soit m_1 la matrice déduite de m par symétrie par rapport à la diagonale secondaire. On justifie les résultats :

a. $A_f = f(m_1)$; *b.* $\det A_f =$ résultant des polynomes $f_n(x)$ et $g_p(x)$; *c.* Existence de l'isomorphisme entre l'ensemble des vecteurs $\vec{R}_n$ et l'ensemble des matrices A_f.

L'existence des relations [1]

$$\frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_1} = m \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_2} = \ldots = m^{p-1} \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_p} \tag{4}$$

permet de montrer que l'application de la méthode de Bairstow classique ($p = 2$) ou généralisée ($p > 2$) ne nécessite que le calcul de deux suites.

On peut montrer que le reste de la division euclidienne de $q_{n-p}(x)$ par $g_p(x)$ est

$$x^{p-1} \frac{\partial A^0_{n-p+1}}{\partial B_p} + x^{p-2} \frac{\partial A^1_{n-p+2}}{\partial B_p} + \ldots + \frac{\partial A^{p-1}_n}{\partial B_p} \tag{5}$$

et que la matrice A_q est

$$A_q = \begin{vmatrix} \frac{\partial A_n^{p-1}}{\partial B_p} & \frac{\partial A_{n-1}^{p-2}}{\partial B_p} & \cdots & \frac{\partial A_{n-p+1}^{0}}{\partial B_p} \\ \frac{\partial A_n^{p-1}}{\partial B_{p-1}} & \frac{\partial A_{n-1}^{p-2}}{\partial B_{p-1}} & \cdots & \frac{\partial A_{n-p+1}^{0}}{\partial B_{p-1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial A_n^{p-1}}{\partial B_1} & \frac{\partial A_{n-1}^{p-2}}{\partial B_1} & \cdots & \frac{\partial A_{n-p+1}^{0}}{\partial B_1} \end{vmatrix};$$

A_q s'obtient donc, soit par dérivations, soit par une seule division euclidienne généralisée de $q_{n-p}(x)$ par $g_p(x)$ et l'on a :

$\det A_q =$ résultant des polynomes $q_{n-p}(x)$ et $g_p(x) =$ norme du nombre algébrique $q_{n-p}(x_0)$; x_0, racine de $g_p(x)$.

Application : *Choix du point de départ dans la méthode de Bairstow classique ou généralisée* ($K_1 \equiv R$). — Soient $(B_1^0, B_2^0, \ldots, B_p^0)$ le point de départ, $g_p^0(x) = x^p - \sum_{i=1}^{i=p} B_i^0 x^{p-i}$ et $q_{n-p}^0(x)$ le diviseur et le quotient associés. Pour obtenir les valeurs améliorées $B_1^1, B_2^1, \ldots, B_p^1$ telles que

$$B_1^1 = B_1^0 + h_1; \qquad B_2^1 = B_2^0 + h_2, \qquad \ldots, \qquad B_p^1 = B_p^0 + h_p,$$

on applique la méthode de Raphson-Newton à p variables aux p composantes du vecteur $\vec{R}_n$, ce qui conduit à la résolution du système linéaire de p équations à p inconnues

$$(6) \quad \begin{cases} A_{n-p+1}^0 (B_1^0 \ldots B_p^0) + h_1 \dfrac{\partial A_{n-p+1}^0 (B_1^0 \ldots B_p^0)}{\partial B_1} + \ldots + h_p \dfrac{\partial A_{n-p+1}^0}{\partial B_p} (B_1^0 \ldots B_p^0) = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ A_n^{p-1} (B_1^0 \ldots B_p^0) + h_1 \dfrac{\partial A_n^{p-1} (B_1^0 \ldots B_p^0)}{\partial B_1} + \ldots + h_p \dfrac{\partial A_n^{p-1}}{\partial B_p} (B_1^0 \ldots B_p^0) = 0, \end{cases}$$

qui, en vertu des relations (4), peut s'écrire

$$(7) \qquad \vec{R}_n (B_1^0 \ldots B_p^0) + \left(\sum_{i=1}^{i=p} m^{p-i} h_i \right) \frac{\partial \vec{R}_n (B_1^0 \ldots B_p^0)}{\partial B_p} = \vec{0}.$$

Le déterminant Δ du système (6) vérifie : $\Delta = \det A_{q^0}$.

Définition. — Nous dirons que le point de départ est *singulier* si Δ est nul, c'est-à-dire si Norme $q_{n-p}(x_0) = 0$.

Trois cas possibles. — 1° $\vec{R}_n(B_1^0 \ldots B_p^0) = 0$, $g_p^0(x)$ est un diviseur pour $f_n(x)$;

2° Le système (6) est impossible. On ne peut trouver $g_p^1(x)$ diviseur approché. Il faut changer les B_i^0;

3° Le système (6) est indéterminé. Il y a indétermination pour $g_p^1(x)$. On peut choisir arbitrairement certains h_i.

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour que le point de départ soit singulier est que* $g_p^0(x)$ *et* $q_n^0(x)$ *[quotient de* $f_n(x)$ *par* $g_p^0(x)$*] aient un zéro commun au moins.*

Remarque. — Quand on réitère la méthode pour obtenir un facteur de $f_n(x)$ de degré p, il faut qu'en chaque point approché on ait $\Delta \neq 0$.

Corollaire. — *Si* $f_n(x) = 0$ *admet une racine multiple, il existe au moins un point singulier qui assure la détermination immédiate d'un facteur de degré* p *pour* $f_n(x)$.

Les points singuliers prévus par ces théorèmes ne sont à considérer que si leurs coordonnées sont réelles; plus particulièrement dans le calcul avec machines seuls les points rationnels interviennent.

On a la *règle pratique* :

On divise le polynome numérique $f_n(x)$ *par le polynome* $g_p(x)$ *à coefficients* $B_1, \ldots, B_p$ *indéterminés, on annule le résultant de* $q_{n-p}(x)$ *et de* $g_p(x)$, *soit*

$$(8) \qquad \det A_q = F(B_1 \ldots B_p) = 0$$

L'hypersurface d'équation (8) *de l'espace* R^p *est l'ensemble des points singuliers.*

On en déduit le *théorème d'invariance* :

Théorème 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* $f_n(x)$ *et* $f_n^1(x)$ *admettent le même ensemble* (8) *est que leur différence soit de degré* k, *avec* $k \leqq p - 1$.

Interprétation géométrique. — Soient les p hypersurfaces de l'espace E^{p+1} :

$$(9) \quad z_0 = A^0_{n-p+1}(B_1 \ldots B_p), \qquad z_1 = A^1_{n-p+2}(B_1 \ldots B_p), \qquad z_{p-1} = A^{p-1}_n(B_1 \ldots B_p),$$

Les p hyperplans tangents à ces surfaces aux points $P_0, P_1, \ldots, P_{p-1}$ dont les p premières coordonnées sont $B_1^0, \ldots, B_p^0$ rencontrent l'hyperplan $z = 0$ au point $B_1^1, \ldots, B_p^1$. Si le point de départ est singulier les p vecteurs directeurs des normales aux hypersurfaces (9) en $P_0, P_1, \ldots, P_{p-1}$ considérés comme vecteurs libres forment un système lié. Plus particulièrement, si

$$(10) \quad \frac{\partial A^0_{n-p+1}(B_1^0 \ldots B_p^0)}{\partial B_p} = \frac{\partial A^1_{n-p+2}(B_1^0 \ldots B_p^0)}{\partial B_p} = \ldots = \frac{\partial A^{p-1}_n(B_1^0 \ldots B_p^0)}{\partial B_p} = 0,$$

les p hyperplans tangents en $P_0, P_1, \ldots, P_{p-1}$ aux p hypersurfaces (9) sont parallèles à l'hyperplan $z = 0$. Les solutions de (10) apparaissent en général comme points singuliers de l'hypersurface (8) et correspondent au cas où $g_p^0(x)$ divise $q_{n-p}^0(x)$.

Exemple. — Méthode de Bairstow classique appliquée à

$$x^4 - 4x + 3 = (x-1)^2(x^2 + 2x + 3).$$

On utilise le théorème 2 :

$$x^4 = (x^2 - ux - v)(x^2 + ux + u^2 + v) + (u^3 + 2uv)x + v^2 + u^2v;$$

$$\det A_q = \begin{vmatrix} 2v + u^2 & 2u \\ 2uv & 3u^2 + 2v \end{vmatrix} = (2v + u^2)^2 + 2u^4.$$

Le lieu des points singuliers se décompose en deux paraboles imaginaires; le point double (o, o) est le seul point singulier utile, il s'obtient aussi par la résolution du système (10). Les trinomes $(x-1)(x+1-i\sqrt{2})$ et $(x-1)(x+1+i\sqrt{2})$ fournissent les solutions conformes au corollaire et sont à rejeter, la méthode de Bairstow ne faisant intervenir que des facteurs à coefficients réels sauf si l'on opère en arithmétique complexe ($K_1 = C$), mais l'extension des résultats précédents à ce cas ne présente aucune difficulté.

(*) Séance du 17 mai 1965.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4907.

(15, *rue Jean-Pierre-Veyrat, Chambéry, Savoie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la série de Fourier d'un processus stochastique stationnaire.* Note (*) de M. **Tatsuo Kawata**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Soit $X(t, \omega)$, $-\infty < t < +\infty$, $\omega \in \Omega$ un processus réel stationnaire (au sens large), continu en moyenne quadratique, c'est-à-dire que $E|X(t, \omega)|^2 < +\infty$ pour tout t et

$$(1.1) \qquad EX(t, \omega) = 0, \qquad EX(t, \omega)\, X(s, \omega) = \rho(s - t) \qquad (-\infty < s, t < +\infty),$$

où $\rho(u)$ est une fonction continue :

$$(1.2) \qquad \rho(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iux}\, dF(x) = 2\int_0^{+\infty} \cos ux\, dF(x),$$

$F(x)$ étant une fonction symétrique, bornée, non décroissante.

Nous supposons que $X(t, \omega)$ est séparable et mesurable sur $R \times \Omega$; alors $X(t, \omega) \in L_2[a, b]$ presque sûrement pour tout intervalle fini $[a, b]$.

Considérons $X(t, \omega)$ sur l'intervalle $[0, T]$, T étant arbitraire mais fixe, et introduisons la série de Fourier :

$$(1.3) \qquad X(t, \omega) \sim \frac{A_0(\omega)}{2} + \sum_1^{+\infty} \left[A_n(\omega) \cos \frac{2\pi nt}{T} + B_n(\omega) \sin \frac{2\pi nt}{T} \right],$$

où

$$(1.4) \qquad \begin{cases} A_n(\omega) = \dfrac{2}{T} \displaystyle\int_0^T X(t, \omega) \cos \frac{2\pi nt}{T}\, dt, \\ B_n(\omega) = \dfrac{2}{T} \displaystyle\int_0^T X(t, \omega) \sin \frac{2\pi nt}{T}\, dt; \end{cases}$$

de telles séries sont fréquemment utilisées dans les applications, spécialement dans l'étude du bruit de fond; on sait que si $T \uparrow +\infty$, la covariance de deux coefficients de Fourier correspondant à des fréquences différentes tend vers zéro. Dans les applications on admet en général que les coefficients de Fourier sont des variables aléatoires indépendantes normales [*voir* Rice (7)]. Néanmoins si $E(A_n A_m) = E(B_n B_m) = 0$ pour un couple (m, n) est vrai pour tout $T > 0$, alors le processus stationnaire se réduit au cas très particulier $\rho(u) = \text{Cte}$ [Davis (2)]. Cette remarque a été généralisée et une étude plus détaillée du comportement asymptotique des corrélations des coefficients de Fourier a été faite par Root et Pitcher (8).

Nous nous proposons de donner des résultats plus précis sur les covariances des coefficients de Fourier. La convergence en moyenne de (1.3) a été étudiée par Mann (6) et nous-même (5). Nous donnons

au paragraphe 3 des théorèmes sur la convergence presque sûre et la convergence absolue. Le résultat de Davis rappelé ci-dessus souligne les conséquences déplaisantes de l'hypothèse d'indépendance et de normalité des coefficients; mais le théorème 5 montrera que si le processus est linéaire [*voir* Bartlett ([1]), p. 44], l'hypothèse devient raisonnable, quand elle est prise dans un sens asymptotique pour $T \uparrow +\infty$.

2. Théorème 1. — *Si* $\rho(u) \in L(-\infty, +\infty)$ *alors,*

$$(2.1)\quad \begin{cases} \lim\limits_{T\to\infty} TE(A_m^2) = 8\pi f(0) \quad (m=0) \quad \text{et} \quad 4\pi f(0) \quad (m\neq 0), \\ \lim\limits_{T\to\infty} TE(B_m^2) = 4\pi f(0) \quad (m\neq 0); \end{cases}$$

$$(2.2)\quad \lim_{T\to+\infty} TE(A_m A_n) = \lim_{T\to+\infty} TE(B_m B_n) = 0 \qquad (m\neq n),$$

où $f(x)$ *est la densité spectrale de* $X(t, \omega)$, *densité qui existe en vertu de l'hypothèse faite sur* ρ.

Si nous supposons que $f'(x)$ existe pour tout x, est intégrable dans tout intervalle fini et est continue pour $x = 0$, on a :

Théorème 2. — *Si*

$$(2.3)\quad C = \int_{0+}^{+\infty} [f(x) - f(0)]\,|\frac{dx}{x^2}$$

existe, alors pour $m \neq n$:

$$(2.4)\quad \lim_{T\to+\infty} T^2E(A_m A_n) = 16C, \qquad \lim_{T\to+\infty} T^2E(B_m B_n) = 0.$$

3. Théorème 3. — *Si pour un* $\beta > 2$,

$$(3.1)\quad \int_{-\infty}^{+\infty} |x|\,[\log^+|x|]^\beta\, dF(x) < \infty,$$

alors la série (1.3) *est presque sûrement absolument convergente.*

Ce résultat est l'analogue d'un critère connu de S. Bernstein pour la convergence absolue d'une série de Fourier [*voir* Zygmund ([9]), p. 135]. Notons que (3.1) implique la continuité presque sûre sur $[0, T]$ des échantillons (ω fixé) du processus. Pour un processus normal, ce résultat a été établi par Delporte [([3]), p. 80] (pour $T = 1$) parmi d'autres résultats généraux.

Nous avons également l'analogue du théorème de Kolmogorov-Seliverstov [*voir* Zygmund ([9]), p. 252] :

Théorème 4. — *Si*

$$(3.2)\quad \int_{-\infty}^{+\infty} \log^+|x|\, dF(x) < +\infty,$$

alors la série de Fourier (1.3) *converge presque sûrement pour presque tout* t *sur* $[0, T]$.

4. Si l'on suppose que $F(x)$ est absolument continue, il est bien connu qu'on peut représenter le processus par

$$X(t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\lambda - t)\, dy(\lambda, \omega) \qquad (-\infty < t < +\infty) \tag{4.1}$$

[*voir* Doob ([4]), p. 533], où $C(u) \in L_2(-\infty, +\infty)$ et $y(\lambda, \omega)$ est un processus stochastique à accroissements orthogonaux tel que

$$E\,|\,dy(\lambda, \omega)\,|^2 = d\lambda. \tag{4.2}$$

Si l'on suppose, en outre que les accroissements sont indépendants, $X(t, \omega)$ devient un processus linéaire.

THÉORÈME 5. — *Si* $X(t, \omega)$ *est un processus linéaire tel que* $C(u) \in L(-\infty, +\infty)$, *alors la fonction de distribution des* $(2n+1)$ *coefficients de Fourier :*

$$\frac{T^{\frac{1}{2}}}{2} A_0(\omega), \quad T^{\frac{1}{2}} A_1(\omega), \quad \ldots, \quad T^{\frac{1}{2}} A_n(\omega), \quad T^{\frac{1}{2}} B_1(\omega), \quad \ldots, \quad T^{\frac{1}{2}} B_n(\omega)$$

tend, lorsque $T \uparrow +\infty$ *vers*

$$N\left(0, \frac{C^2}{2}\right) \star \Pi^{*2N} N(0, C^2),$$

où

$$C = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} C(u)\, du \right|. \tag{4.3}$$

Ceci montre que, pour de très grandes valeurs de T, les coefficients de Fourier se comportent approximativement comme des variables aléatoires normales indépendantes.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) M. S. BARTLETT, *Stochastic Processes*, Cambridge University Press, 1960.
([2]) R. C. DAVIS, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4, 1953, p. 564-569.
([3]) J. DELPORTE, *Ann. Inst. Poincaré*, 1, 1964, p. 111-215.
([4]) J. L. DOOB, *Stochastic Processes*, John Wiley, 1953.
([5]) T. KAWATA, *Jap. Journ. Math.*, 29, 1960, p. 16-25.
([6]) H. B. MANN, *Introduction to the theory of stochastic processes depending on a continuous parameter* (*Nat. Bureau Standards Appl. Math.*, Ser. 24, 1953).
([7]) S. O. RICE, *Bell Syst. Tech. J.*, nos 23, 24, 1944, p. 1-162.
([8]) W. L. ROOT et T. S. PITCHER, *Ann. Math. Statist.*, 26, 1955, p. 313-318.
([9]) A. ZYGMUND, *Trigonometrical series*, Warsaw, 1935.

(*Mathematics Department,*
The Catholic University of America, Washington, D. C.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement plan dans les milieux poreux homogènes ayant une cavité.* Note (*) de M. **Stefan I. Gheorghitza**, présentée par M. Henri Villat.

Démonstration de deux théorèmes relatifs au mouvement plan stationnaire des fluides parfaits dans les milieux poreux ayant une cavité de forme quelconque.

Dans une Note antérieure nous avons étudié le mouvement linéaire plan stationnaire d'un fluide parfait incompressible dans un milieu poreux homogène illimité ayant une cavité elliptique, quand aux grandes distances il y a un courant uniforme ([1]). En particulier le débit Q_c du fluide passant par la cavité, quand à l'infini, la vitesse est parallèle au grand ou au petit axe de l'ellipse, est $2V_0(a+b)$. Pour une cavité cylindrique circulaire de rayon b le débit du fluide passant par la cavité est $4V_0 b$, donc le débit correspondant à la cavité elliptique est plus grand. Ces résultats sont des cas particuliers de deux théorèmes que nous allons démontrer.

Soit dans le plan du mouvement une cavité bornée limitée par une courbe fermée simple C et un écoulement animé à l'infini d'une vitesse de translation V_0 faisant l'angle α avec Ox. Dans le cas des mouvements linéaires, c'est-à-dire quand la loi de Darcy est valable, le problème est de trouver le potentiel complexe $f(z)$ du mouvement $(z=x+iy)$. Nous pouvons prendre $\varphi=0$ sur C et dans ces conditions le problème peut être énoncé de la manière suivante : déterminer une fonction $f(z)=\varphi(x,y)+i\psi(x,y)$, holomorphe en chaque point à distance finie, situé à l'extérieur de C, dont le développement en série au voisinage du point à l'infini soit de la forme

$$f(z)=V_0 e^{-i\alpha} z+a_0+a_1 z^{-1}+a_2 z^{-2}+\ldots$$

et qui vérifie sur C la condition

$$\varphi=\operatorname{Re}\{f(z)\}=0. \tag{1}$$

Comme dans le cas des mouvements plans des fluides parfaits incompressibles autour d'un obstacle imperméable fixe donné, ce problème se réduit aisément à un problème de Dirichlet pour une fonction harmonique régulière à l'extérieur de C, y compris le point à l'infini [2].

Théorème 1. — *Le débit du fluide passant par la cavité ne dépend pas de la direction de la vitesse à l'infini.*

Soit

$$z=g(Z)$$

la fonction qui fait correspondre les points à l'infini des plans complexes z et Z et qui réalise la représentation conforme de l'extérieur de C sur l'exté-

rieur du cercle $|Z| = 1$ avec conservation des directions des axes réels; donc au voisinage du point à l'infini a la forme

$$z = cZ + c_0 + c_1 Z^{-1} + c_2 Z^{-2} + \ldots \tag{2}$$

Dans le plan Z nous avons le mouvement d'un courant uniforme, à l'infini de vitesse complexe $V_* e^{-i\alpha}$, en présence d'une cavité cylindrique circulaire de rayon unité, où

$$V_* = cV_0. \tag{3}$$

Le potentiel complexe $f(Z)$ peut s'obtenir directement ayant en vue la condition (1), ou au moyen du théorème du cercle quand on fait tendre le coefficient de filtration de l'intérieur du cercle vers l'infini [(3), (4)] :

$$f(Z) = V_*(e^{-i\alpha} Z - e^{i\alpha} Z^{-1}).$$

Alors sur le cercle $|Z| = 1$, on a $\psi = 2V_* \sin(\theta - \alpha)$ et il suit aisément que les points M et M' de C pour lesquels ψ est maximal ou minimal se trouvent sur un diamètre perpendiculaire à la vitesse à l'infini et l'on a

$$\psi_{\max} - \psi_{\min} = 4V_*; \tag{4}$$

ces points sont en même temps les points d'arrêt du mouvement. De (3) et (4) il résulte donc

$$Q_c = 4cV_0. \tag{5}$$

Le résultat de (1) découle immédiatement de (5), parce que dans le cas de l'ellipse $x^2 a^{-2} + y^2 b^{-2} = 1$ on a

$$g(Z) = \frac{a+b}{2} Z + \frac{a-b}{2Z}.$$

Théorème 2. — *Si l'on a deux cavités qui occupent les domaines bornés* D *et* $\tilde{D}$, $(D \subset \tilde{D})$, *limités par les courbes simples fermées* C *et* $\tilde{C}$, *respectivement, alors le débit du fluide passant par la cavité* $\tilde{D}$ *est plus grand que le débit du fluide passant par la cavité* D, *si à l'infini le fluide est animé d'un même mouvement uniforme.*

En effet, soient $g(Z)$ et $\tilde{g}(Z)$ les fonctions qui réalisent la représentation conforme des domaines D et $\tilde{D}$ sur l'extérieur du cercle unité du plan complexe Z. Au voisinage du point à l'infini on a (2) et

$$\tilde{g}(Z) = \tilde{c}Z + \tilde{c}_0 + \tilde{c}_1 Z^{-1} + \tilde{c}_2 Z^{-2} + \ldots,$$

où $\tilde{c}$ est une constante réelle positive $> c$. Selon (5), nous avons

$$\tilde{Q}_c = 4\tilde{c}V_0.$$

Q.E.D.

Comme $a > b$, le deuxième résultat mentionné au début en découle immédiatement.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) St. I. GHEORGHITZA, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2779.

(2) CAIUS JACOB, *Introduction mathématique à la mécanique des fluides*, Bucarest, Paris, 1959, p. 417.

(3) CAIUS JACOB, *Com. Ac. R. P. R.*, IX, 1959, p. 759.

(4) St. I. GHEORGHITZA, *Bull. Calcutta Math. Soc.*, 54, 1962, p. 97.

(*Institut de Mathématique,*
Université de Bucarest, 3, *Roumanie*.)

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulements dissymétriques en régime turbulent.* Note (*) de M. **Claude Béguier**, présentée par M. Maurice Roy.

Des mesures effectuées dans un jet libre plan dissymétrique montrent que le zéro des tensions de cisaillement présente un écart avec le zéro des tensions laminaires. Cet écart est dû, d'une part, à la différence des gradients d'énergie de turbulence de part et d'autre de l'extrémum de vitesses moyennes et, d'autre part, à la macro-échelle de turbulence. Il est lié à une production, localement négative, d'énergie turbulente.

Introduction. — L'étude des jets turbulents a surtout été approfondie dans le cas de jets symétriques ([1]). La coïncidence, dans ce cas trivial, des zéros des tensions laminaires et turbulentes, a été, tout d'abord, supposée valable également dans le premier cas dissymétrique étudié, celui du jet pariétal [([2]), ([3])].

Cependant, les études expérimentales de plusieurs chercheurs [par exemple ([4]) à ([7])] ont montré que, dans ce dernier cas, cette coïncidence des zéros n'est, en général, pas vérifiée.

La différence des positions du maximum des vitesses moyennes dans le jet et du zéro des tensions de Reynolds a, tout d'abord, été attribuée à la structure différente de la turbulence dans les différentes régions d'un jet pariétal. Plus tard [*cf.* ([8]), ([9])], S. Eskinazi a attribué cette différence à la dissymétrie de la distribution de l'énergie turbulente.

Pour en décider expérimentalement on a étudié, au Laboratoire de Mécanique des Fluides de Poitiers, un jet turbulent dissymétrique libre, c'est-à-dire sans différence de la structure de la turbulence dans ses différentes parties, comme c'était le cas pour le jet pariétal.

Problème expérimental. — On a étudié le cas de deux jets plans limitrophes, débouchant côte à côte dans la même direction x_1, s'épanouissant dans l'air ambiant dans la direction x_2.

Les deux écoulements étant à vitesses différentes (37 et 10,9 m/s à la sortie des buses) l'écoulement obtenu par leur mélange est essentiellement dissymétrique, tout en conservant partout le même type de turbulence libre, à l'opposé du jet pariétal où le caractère de la turbulence diffère près de la paroi et loin de celle-ci (turbulence « de paroi » et turbulence « libre »).

Deux ventilateurs, avec préfiltres, constituent les deux sources d'air utilisées. Le canal d'étude est constitué par deux plaques de 2 m de long sur 1 m de large, parallèles au plan $(x_1 x_2)$, distantes l'une de l'autre de 10,4 cm et entre lesquelles l'écoulement évolue. La section des buses de sortie fait respectivement $10{,}4 \times 1{,}5\ \text{cm}^2$ et $10{,}4 \times 9{,}5\ \text{cm}^2$ pour le jet rapide et pour le jet lent.

Un rail est placé sur la plaque du bas et permet de faire glisser un chariot de support de sonde dans la direction x_1, le déplacement dans la direction x_2 étant contrôlé à l'aide d'une vis avec comparateur sensible au 1/100 de millimètre (*fig.* 1).

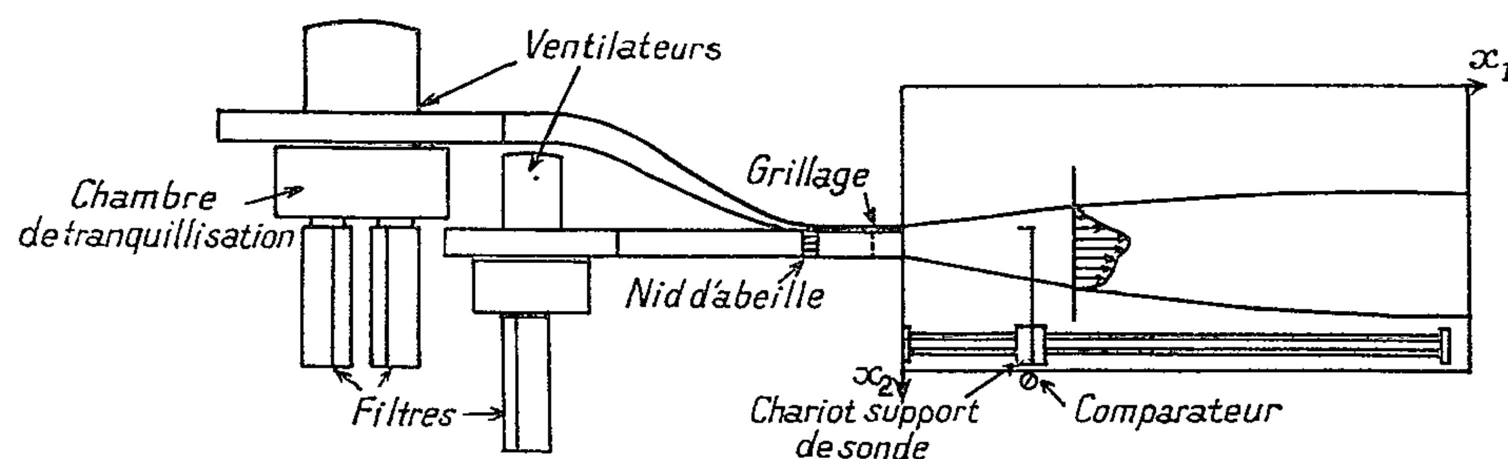


Fig. 1. — Schéma de l'installation.

La bidimensionnalité de l'écoulement moyen dans le canal a été contrôlée au tube de pitot et la direction des vitesses au tube de Conrad. Les mesures

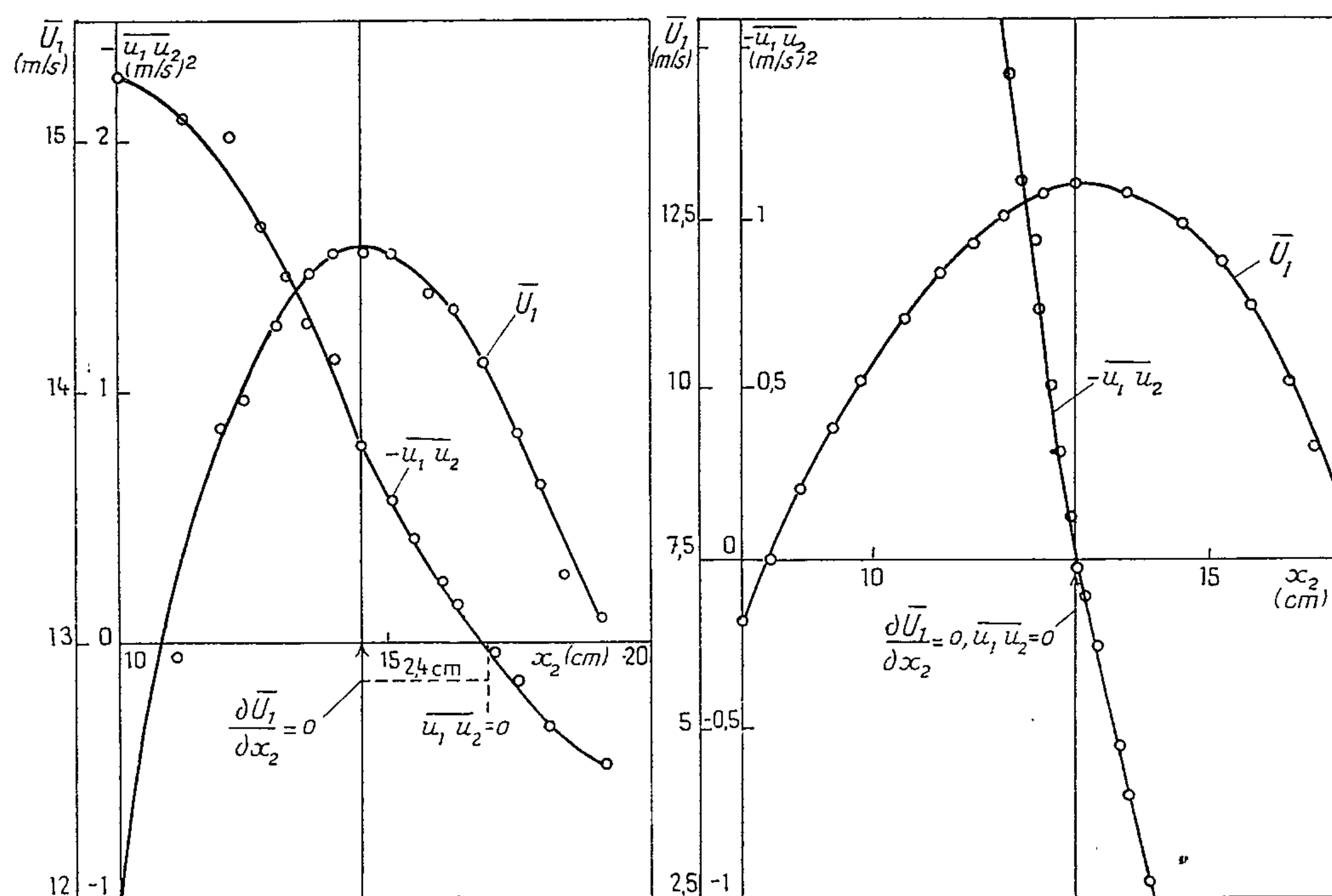


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a*. — Profil des vitesses moyennes et des tensions de cisaillement (jet dissymétrique).

Fig. 2 *b*. — Profil des vitesses moyennes et des tensions de cisaillement (jet symétrique).

des vitesses moyennes, des tensions de cisaillement turbulentes $-\rho\overline{u_1 u_2}$ et des autres paramètres turbulents ont été réalisées à l'aide d'un anémomètre à fil chaud du type température constante.

Résultats et discussions. — Les profils de vitesses moyennes pour une abscisse x_1, superposés aux profils des tensions de cisaillement $-\rho\overline{u_1 u_2}$, montrent qu'il existe, dans ce cas, un écart de position entre les points $-\rho\overline{u_1 u_2} = 0$ et $\partial\overline{U}_1/\partial x_2 = 0$ (*fig.* 2 *a*), écart qui est inexistant dans le cas

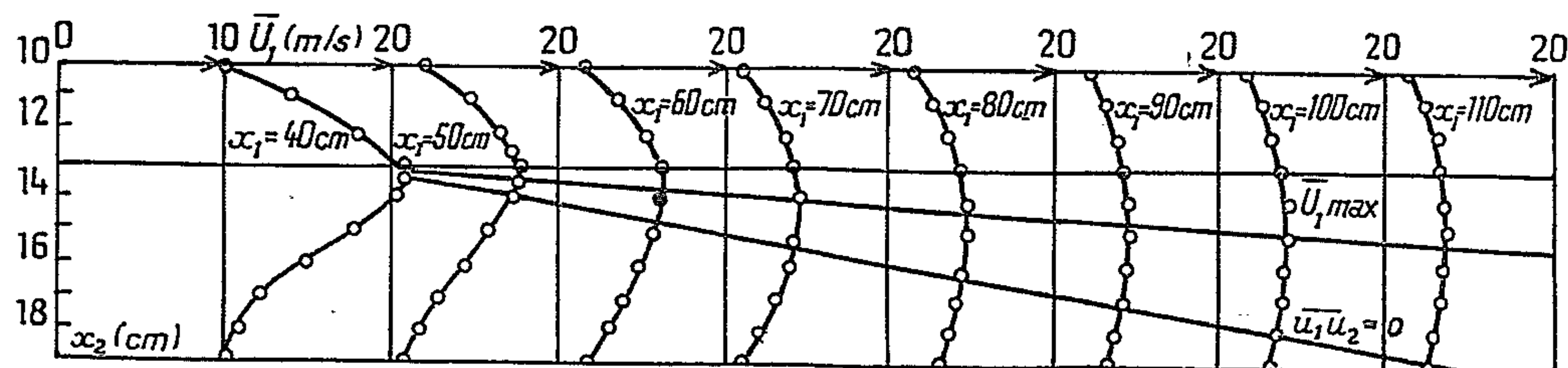


Fig. 3. — Évolution du profil des vitesses moyennes (x_1 = 40 à 110 cm).

symétrique (*fig.* 2 *b*); d'autre part, cet écart augmente avec la distance à la buse jusqu'à atteindre des valeurs assez considérables : 2,8 cm pour x_1 = 100 cm.

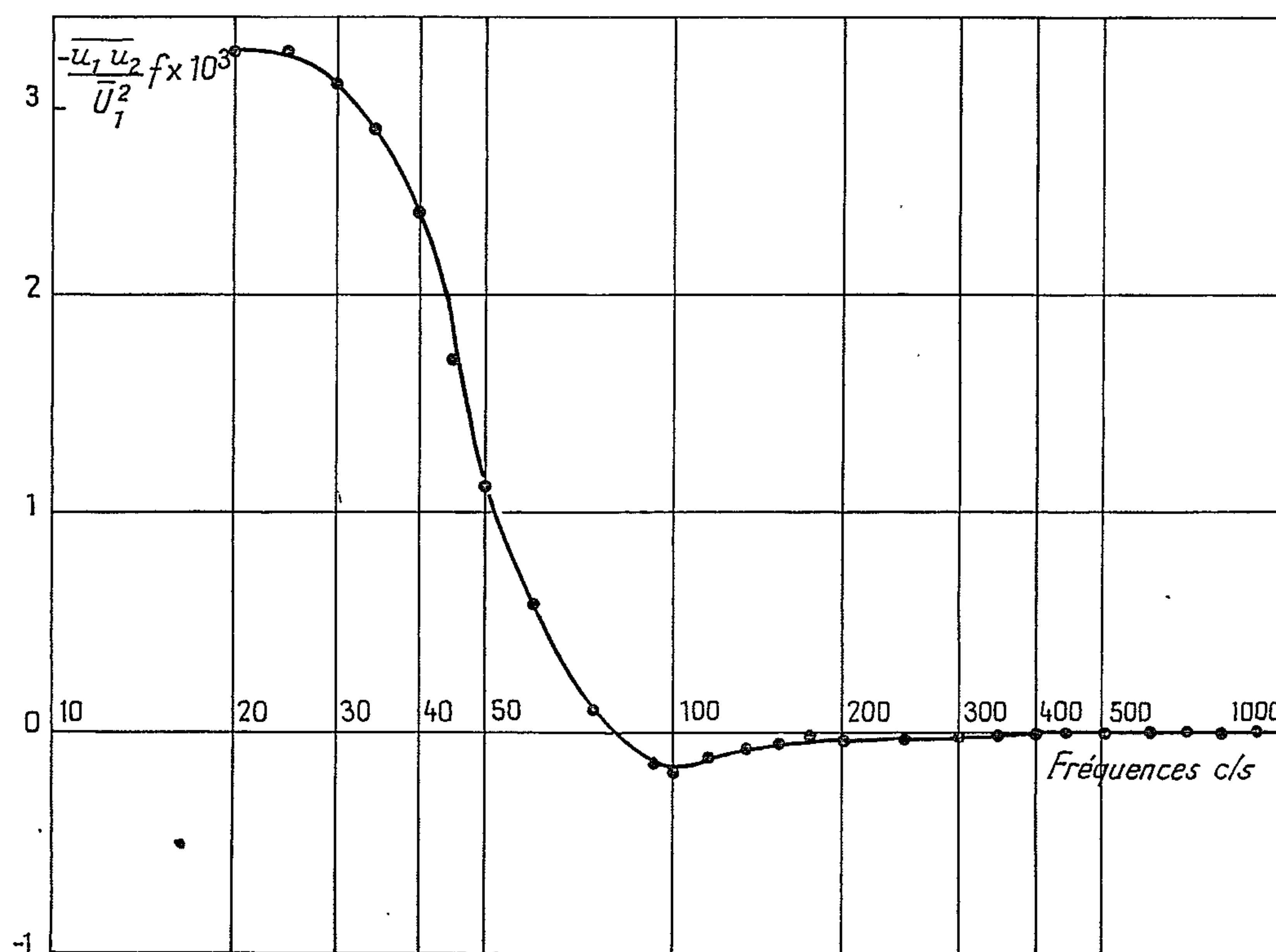


Fig. 4. — Spectre de $\overline{u_1 u_2}$ au point x_1 = 100 cm, x_2 = 16 cm.

Au cours d'une étude antérieure, réalisée sur un jet pariétal ([8]), on a pu montrer l'importance des gradients d'énergie turbulente sur le sens de cet écart : le zéro de la tension $-\rho\overline{u_1 u_2}$ est déplacé par rapport à l'extrémum de vitesse correspondant du côté du gradient d'énergie turbulente le plus faible. Ce résultat est encore vérifié ici. Le jet de vitesse faible ayant

une intensité de turbulence plus faible que le jet à vitesse forte, le zéro de $-\rho\overline{u_1 u_2}$ est déplacé du côté du jet à vitesse faible par rapport au maximum de la vitesse moyenne.

La figure 3 montre l'évolution du profil de vitesse moyenne ainsi que du zéro de la tension de cisaillement turbulente, en fonction de la distance à la buse; entre $x_1 = 60$ cm et $x_1 = 110$ cm, cette évolution est sensiblement linéaire.

La figure 4 donne le spectre de fréquence de $-\overline{u_1 u_2}$ au point ($x_1 = 100$ cm, $x_2 = 16$ cm) qui correspond à un point de la région comprise entre le maximum de vitesse moyenne et le zéro de $\rho\overline{u_1 u_2}$. Elle montre que la contribution positive, donc celle qui est du signe de $-\overline{u_1 u_2}$ en ce point, est fournie par les gros tourbillons à basses fréquences (0 à 76 c/s), alors que la contribution des tourbillons de fréquence entre 76 et 400 c/s rend $-\overline{u_1 u_2}$ négatif et que celle des tourbillons dissipateurs d'énergie à plus haute fréquence est nulle. Le problème est donc lié à la macroéchelle de turbulence.

Conclusion. — Le problème de la non-coïncidence des zéros des tensions soulevé par le cas d'un jet pariétal apparaît général et lié à la dissymétrie de l'écoulement, en particulier à la dissymétrie de sa turbulence.

L'écart entre les zéros des tensions laminaires et turbulentes augmente avec la distance à la buse; il est dépendant, d'une part, de la différence des gradients d'énergie turbulente de part et d'autre de l'extrémum de vitesse moyenne et, d'autre part, de la macroéchelle de turbulence.

Ce problème, comme l'a montré M. S. Eskinazi [6], se rattache à l'existence d'une production négative d'énergie de turbulence. Cette production négative n'est pas incompatible avec les équations fondamentales, mais elle oblige à réviser le point de vue couramment adopté quant à la turbulence.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(1) H. Schlichting, *Boundary Layer Theory*, traduit par J. Kestin, Mc Graw Hill Book Company.

(2) M. B. Glauert, *J. Fluid Mech.*, 1, 1956, p. 625.

(3) E. A. Eichelbrenner et P. Dumargue, *J. Mécanique*, 1, nos 1 et 2, 1962, p. 109.

(4) J. Mathieu et A. Tailland, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2768.

(5) A. Sigalla, *Experimental Data on Turbulent Wall jets* (*Aircraft Engineering*, mai 1958).

(6) S. Eskinazi, *J. Mécanique*, 3, no 2, 1964, p. 313.

(7) M. T. Gee et P. Bradshaw, *Turbulent Wall jets with and without an external stream*, Aero. Res. Counc. Lond-Rand No. 3252, 1962.

(8) C. Béguier, *Écoulement turbulent à production négative d'énergie* (*Thèse de 3e cycle*, Poitiers).

(9) F. Erian et S. Eskinazi, *The wall-jet in a longitudinal pressure gradient*, Syracuse University Research Institute, Report ME 937-6410 F.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, rue Guillaume-le-Troubadour, Poitiers, Vienne.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Détermination de l'écoulement en amont d'un obstacle hémisphérique placé à incidence nulle dans un courant de fluide parfait à vitesse supersonique.* Note (*) de MM. **Fabien Sananes** et **Jean-Pierre Gilly**, transmise par M. Léopold Escande.

Méthode approchée de détermination des caractéristiques d'écoulement derrière une onde de choc détachée avec l'hypothèse de constance de la masse spécifique du fluide dans la couche de choc. La recherche d'une fonction courant remplissant toutes les conditions aux limites aboutit à la détermination de la distance de l'onde de choc détachée et de la répartition des pressions sur le corps. Les résultats obtenus montrent que la méthode est valable pour un nombre de Mach suffisamment élevé et des distances angulaires du nez de l'obstacle inférieures à 25°.

Un obstacle hémisphérique, de rayon R_0, placé à incidence nulle dans un courant de fluide parfait de vitesse q_∞ supersonique, provoque l'apparition d'une onde de choc détachée sensiblement sphérique au voisinage de l'axe. Nous assimilerons l'onde de choc à sa sphère osculatrice de rayon R_c et nous prendrons le système d'axes lié au choc défini dans la figure 1.

Nous supposerons que la masse spécifique ρ du fluide considéré comme parfait est constante dans la couche de choc entre l'obstacle et le choc : la validité de cette hypothèse est de plus en plus justifiée à mesure que le rapport $\lambda = \rho_\infty/\rho_c$ entre les masses spécifiques du fluide à l'infini et en aval du choc, décroît ou que le nombre de Mach de l'écoulement à l'infini M_∞ croît.

Nous utiliserons une méthode inverse; dans le système d'axes choisi les équations fondamentales s'écrivent, puisque $\rho = \rho_c = \text{Cte}$,

$$\frac{\partial uy}{\partial x} + \frac{\partial vx}{\partial y} = 0, \tag{1}$$

$$u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_c}\frac{\partial p}{\partial x}, \tag{2}$$

$$u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_c}\frac{\partial p}{\partial y}. \tag{3}$$

Nous introduirons la fonction courant

$$\psi = \frac{1}{2}\rho_c q_\infty f(\xi) y^2 \qquad \text{avec} \quad \xi = x^2 + y^2 - 2R_c x$$

de telle sorte que sur le choc $\xi = 0$.

L'obstacle sera alors trouvé par annulation de ψ, ce qui nous donne, soit $y = 0$, soit $f(\xi) = 0$, équation de la méridienne du corps.

Par définition, l'équation de continuité est satisfaite.

L'équation d'Euler en projection sur les axes, jointe au théorème de Schwartz permet d'obtenir l'équation différentielle

$$7ff'' + 2ff'''(\xi + R_c^2) = 0$$

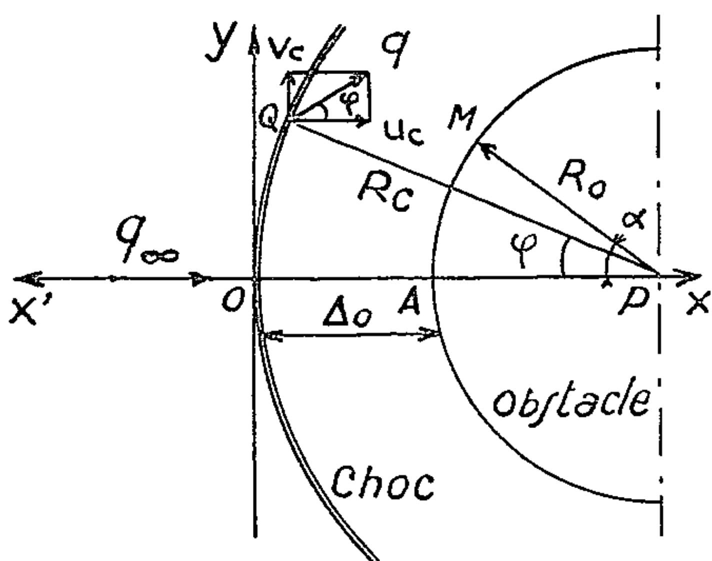


Fig. I

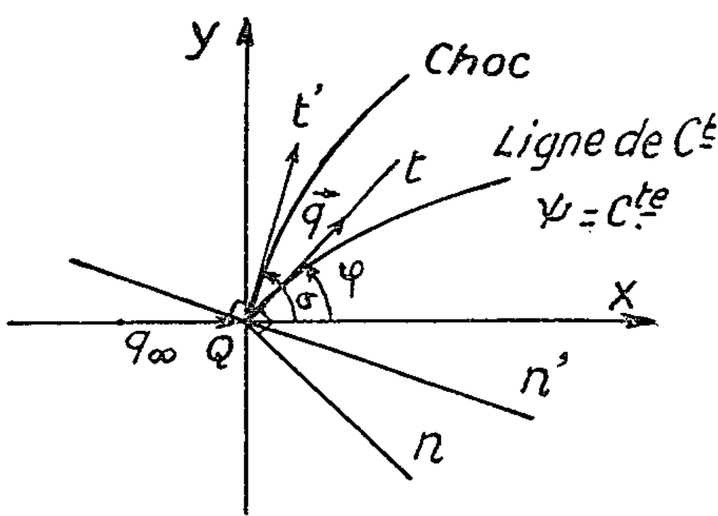
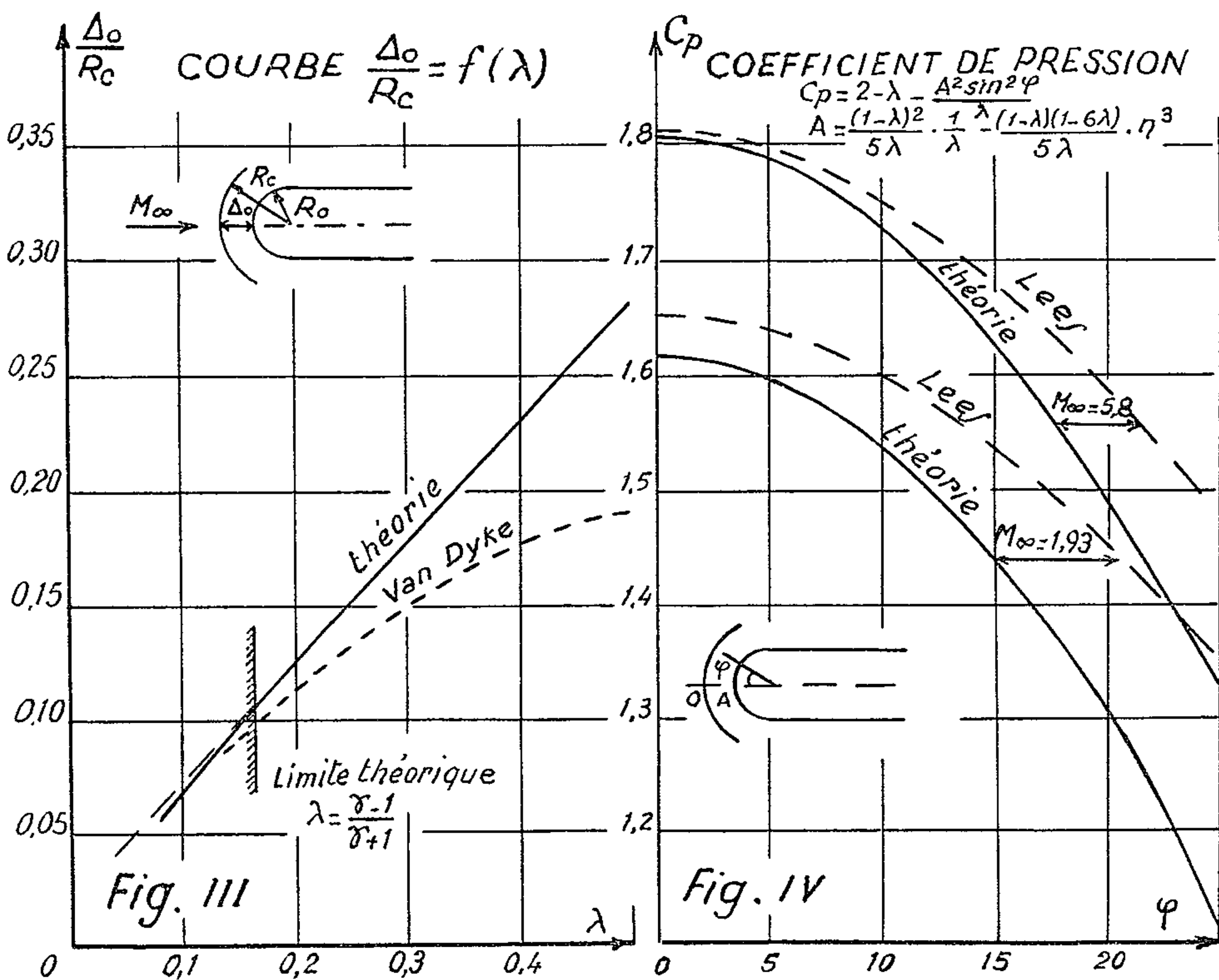


Fig. II



dont la solution (autre que la solution banale $f = 0$) est

$$f(\xi) = \frac{\alpha}{(\xi + R_c^2)^{\frac{5}{2}}} + \beta\xi + \gamma,$$

α, β, γ étant des constantes à déterminer par les conditions aux limites.

Les conditions en un point courant Q (x_c, y_c) du choc, s'obtiennent en appliquant les résultats de la théorie du choc oblique (*fig.* 2)

$$u_c = q_\infty \left[\lambda + (1-\lambda) \frac{y_c^2}{R_c^2} \right],$$

$$v_c = q_\infty (1-\lambda) \frac{y_c (R_c - x_c)}{R_c^2},$$

$$m = \rho_\infty q_\infty \sin\sigma,$$

$$\begin{cases} p_c - p_\infty = m^2 \left(\dfrac{1}{\rho_\infty} - \dfrac{1}{\rho_c} \right), \\ h_c - h_\infty = \dfrac{1}{2} (p_c - p_\infty) \left(\dfrac{1}{\rho_\infty} + \dfrac{1}{\rho_c} \right). \end{cases}$$

L'équation de Crocco en écoulement isoénergétique permettant de déterminer la valeur du rotationnel dans la couche de choc

$$\omega = -\frac{q_\infty \cos\sigma (1-\lambda)^2}{\lambda R_c};$$

par identification à partir de la fonction courant, nous trouvons

$$f(0) = \lambda; \qquad f'(0) = \frac{1-\lambda}{R_c^2}; \qquad f''(0) = \frac{(1-\lambda)(1-6\lambda)}{2\lambda R_c^4},$$

ce qui nous permet d'en déduire

$$\alpha = \frac{2}{15} \frac{(1-\lambda)(1-6\lambda)}{\lambda} R_c^3,$$

$$\beta = \frac{(1-\lambda)^2}{5\lambda R_c^2},$$

$$\gamma = \frac{3\lambda^2 + 14\lambda - 2}{\lambda}.$$

L'équation de la méridienne du corps est alors

$$f(\xi) = 0;$$

d'où en posant $\eta = R_c/R_0$ il vient

$$2(1-\lambda)(1-6\lambda)\eta^5 - 5(1-4\lambda) + 3(1-\lambda^2) = 0,$$

équation du 5e degré que nous résolvons graphiquement en prenant pour η la plus petite valeur positive (la seule ayant une signification physique); nous obtenons pour l'obstacle une sphère concentrique à la méridienne du choc. L'équation trouvée est identique à celle de Lightill mais elle permet d'en tirer des conclusions plus nombreuses.

Pour les valeurs très petites de λ, on a la formule

$$\frac{\Delta_0}{R_c} = \eta - 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta_0}{R_0} = \frac{\eta - 1}{\eta};$$

nous portons sur la figure 3 les courbes

$$\frac{\Delta_0}{R_c} = f(\lambda) \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta_0}{R_0} = f(\lambda).$$

Le coefficient de pression en A se déduit de l'intégration de dp/dx de o à A,

$$(C_p)_A = \frac{p_A - p_\infty}{\frac{1}{2}\rho_\infty q_\infty^2} = 2 - \lambda.$$

Le coefficient de pression en un point courant du corps se déduit du théorème de Bernoulli,

$$(C_p)_M = \frac{p_M - p_\infty}{\frac{1}{2}\rho_\infty q_\infty^2} = 2 - \lambda - \frac{R_0^4 f'^2(\xi)\sin^2\alpha}{\lambda}.$$

Un calcul approché nous donne

$$C_p = 2 - \lambda - \frac{8}{3}\sin^2\alpha + o'(\lambda)\sin^2\alpha,$$

avec $o'(\lambda)$ = terme d'un ordre supérieur à λ; pour λ très petit, nous pourrions écrire, en rapportant les pressions à la pression atmosphérique,

$$\frac{p_M}{p_A} \simeq 1 - \frac{4}{3}\sin^2\alpha.$$

La figure 4 donne les courbes $C_p = f(\text{o})$ pour $\lambda = 0{,}383$ et $\lambda = 0{,}183$.

La formule est donc valable pour un nombre de Mach > 5 et pour des angles < 25° avec une précision ε < 10 % par rapport aux essais de Lees.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(*Laboratoire de l'Institut de Mécanique des Fluides, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HYDRAULIQUE. — *Écoulement non permanent consécutif à la suppression brusque d'un barrage.* Note (*) de MM. **Raymond Gras**, **Nicolas Nahas** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Léopold Escande.

Connu pour une section rectangulaire, le calcul de l'écoulement après la suppression brusque d'un barrage dans un canal horizontal, cylindrique, lorsque l'aval est à sec, est étendu à une section quelconque. Ont été vérifiées la forme de la ligne d'eau pour une section triangulaire, et la hauteur du point fixe pour une section trapézoïdale.

1. Dans un canal horizontal, cylindrique, on connaît les équations du mouvement graduellement varié, sans frottement ([1])

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial z}{\partial t} + u\dfrac{\partial z}{\partial x} + h\dfrac{\partial u}{\partial x} = 0, \\ \dfrac{\partial u}{\partial t} + u\dfrac{\partial u}{\partial x} + g\dfrac{\partial z}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

[S, section de la veine d'eau; L, largeur de la surface libre; z, hauteur d'eau; $h = S/L = h(z)$, hauteur moyenne].

Posons avec Guerrini ([2]) :

$$(2)\qquad dF = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{g}{h}}\,dz,$$

F est une fonction de z seul, $F(z) - F(0)$ existe du fait que le rapport h/z a pratiquement toujours une limite finie quand z tend vers zéro.

Les équations des caractéristiques sont

$$\left.\begin{array}{ll} (3) & \dfrac{dx}{dt} = u + \dfrac{g}{2}\dfrac{dz}{dF} \\ (4) & d(u + 2F) = 0 \end{array}\right\}\Gamma^+;$$

$$\left.\begin{array}{ll} (5) & \dfrac{dx}{dt} = u - \dfrac{g}{2}\dfrac{dz}{dF} \\ (6) & d(u - 2F) = 0 \end{array}\right\}\Gamma^-.$$

Ainsi, pour chaque forme de section, le réseau des caractéristiques dans le plan (u, z) est indépendant de x et de t.

2. Ces résultats sont applicables au problème de la suppression brusque d'un barrage lorsque l'aval est à sec. Ritter ([3]) a examiné le cas du canal de section rectangulaire. Nous étendons une partie de ses conclusions (désignées ci-dessous par A et E) au cas d'une section quelconque.

A. Par suite de la condition aux frontières en amont,

$$(7)\qquad \text{pour } t = 0 \text{ et } x = 0 : \quad u = 0, \quad z = z_0,$$

les caractéristiques Γ^+ dans le plan (u, z) se confondent en une seule, à savoir :

$$(8)\qquad u = 2F(z_0) - 2F(z);$$

de ce fait, les caractéristiques Γ^- dans le plan (x, t) sont rectilignes.

B. Parmi ces caractéristiques Γ^-, toutes celles qui correspondent à $0 < z < z_0$ passent par l'origine : en effet, si l'on coupe, dans l'espace (x, t, u, z), par le plan $t = \varepsilon > 0$, on trouve toutes les valeurs de z, $0 < z < z_0$ dans un intervalle $-\eta_1 < x < \eta_1'$, où $\eta_1 > 0$ et $\eta_1' > 0$ tendent vers zéro avec ε, et on ne les trouve que là. L'équation de ces caractéristiques est ainsi par suite de (5) et de (8),

$$(9) \qquad \frac{x}{t} = 2\,\mathrm{F}(z_0) - 2\,\mathrm{F}(z) - \frac{g}{2}\frac{dz}{d\mathrm{F}}.$$

C. Par suite de (8) et de (9), les fonctions u et z ne dépendent de x et de t que par l'intermédiaire du quotient x/t.

D. La ligne d'eau passe par un point fixe dans le plan du barrage $x = 0$, $z = z_r$; en ce point on a les conditions critiques : la cote z_r est en effet donnée ici par

$$\mathrm{F}(z_r) + \frac{g}{4}\frac{dz}{d\mathrm{F}} = \mathrm{F}(z_0)$$

et, pour $z = z_r$,

$$u = \frac{g}{2}\frac{dz}{d\mathrm{F}} = \sqrt{gh}.$$

E. Le profil de l'eau à son extrémité aval est tangent au fond du canal : en effet, à t constant, dérivons dans l'équation (9) par rapport à x, on obtient pour $t > 0$:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{1}{t}\sqrt{\frac{h}{g}}\,\frac{1}{1 + \frac{1}{2}\frac{dh}{dz}},$$

où dh/dz est positif et où h tend vers zéro avec z.

La célérité de l'onde aval, donnée par la valeur de x/t pour $z = 0$ et égale à $2\sqrt{gz_0}$ dans le cas de la section rectangulaire, vaut pour une section quelconque $2\,\mathrm{F}(z_0) - 2\,\mathrm{F}(0)$.

3. On remarquera que la solution (8) et (9) peut être obtenue, sans chercher les caractéristiques du système d'équations aux dérivées partielles (1), par un raisonnement de similitude : lorsque les conditions aux frontières sont celles de la suppression brusque d'un barrage, on trouve que la solution de (1) est la solution d'un système d'équations *différentielles*, où la variable unique est $\mathrm{X} = x/(t\sqrt{gz_0})$; de plus, $d\mathrm{X}$ s'élimine; il vient, si l'on pose $z = \mathrm{Z}z_0$, $u = \mathrm{U}\sqrt{gz_0}$ et $h = \mathrm{H}z_0$,

$$(10) \qquad \mathrm{H}\,d\mathrm{U} = (\mathrm{X} - \mathrm{U})\,d\mathrm{Z},$$

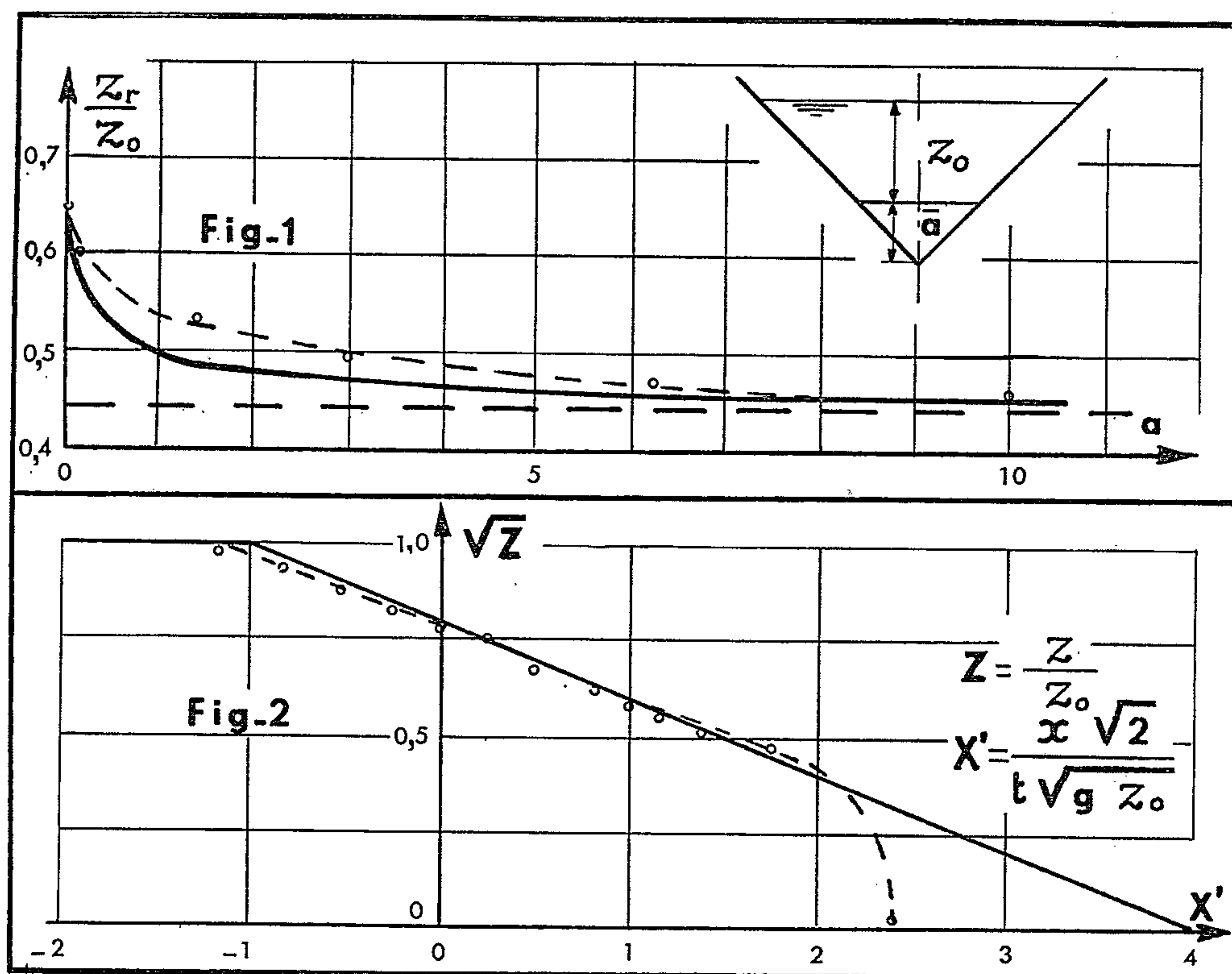
$$(11) \qquad d\mathrm{Z} = (\mathrm{X} - \mathrm{U})\,d\mathrm{U}$$

qui entraînent (8) et (9), compte tenu de (7).

4. Guerrini [2] a tabulé la fonction $\mathrm{F}(z)$, en posant $\mathrm{F}(0) = 0$, dans le cas de la section polygonale à trois ou cinq côtés avec fond horizontal.

A l'aide de sa table nous avons tracé (*fig.* 1) pour la section trapézoïdale la courbe représentant la profondeur réduite z_r/z_0 au barrage en fonction de $a = \bar{a}/z_0$, où $\bar{a}$ est la hauteur du triangle formé en prolongeant les côtés du trapèze.

Sur cette figure sont portées les valeurs expérimentales.



La vérification est bonne dans les cas extrêmes ($z_r/z_0 = 4/9$ pour le rectangle et 16/25 pour le triangle), mais médiocre dans les autres cas.

Les dimensions du canal étaient :
— longueur aval : 1,70 m;
— longueur amont : 0,70 m;
— forme de la section : grande base du trapèze, 0,25 m;
— hauteur $\bar{a}$ = 0; 0,05; 0,15; 0,275; 0,625 et 1,225 m.

La hauteur initiale amont z_0 était de 0,20 m. Une vanne, tirée vers le haut en 0,1 s, simulait la suppression brusque du barrage. L'écoulement a été cinématographié à une cadence de 80 images/s. L'observation était faite après la disparition des perturbations dues au procédé de suppression du barrage ($t > 0{,}3$ s) et avant que l'onde amont ne revienne, réfléchie par l'extrémité du canal.

5. Par suite de (8) et (9), dans une section triangulaire, la célérité c des ondes élémentaires et la vitesse valent

$$c = \sqrt{gh} = \sqrt{g\frac{z}{2}} = \frac{4}{5}\left(\sqrt{\frac{gz_0}{2}} - \frac{x}{4t}\right),$$

$$u = \frac{4}{5}\left(\sqrt{\frac{gz_0}{2}} + \frac{x}{t}\right).$$

La figure 2 porte le profil calculé et le profil expérimental de la ligne d'eau à la date $t = 0{,}4$ s. Comme dans le cas du rectangle, la vérification est bonne, d'une part en amont, d'autre part en aval jusqu'à mi-distance du front calculé.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) BARRÉ DE SAINT-VENANT, *Comptes rendus*, 73, 1871, p. 147.
(2) P. GUERRINI, *L'energia elettrica*, 35, 1958, p. 125-131.
(3) A. RITTER, *Z. Vereins Deutsch. Ing.*, 36, 1892, p. 947.

(Centre de Recherches et d'Essais de Chatou, quai Watier, Chatou, Seine-et-Oise.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Conditions restrictives dans les dispositifs expérimentaux de l'étude de l'usure.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Vichard** et **Maurice Godet**, transmise par M. René Thiry.

L'analyse de la géométrie des machines d'essai de frottement et d'usure conduit à l'énoncé d'un certain nombre de conditions restrictives qui doivent être remplies dans toute étude phénoménologique.

Il importe, dans chaque étude qui entend déterminer les lois rendant compte d'un phénomène, de caractériser celui-ci par une variable dimensionnelle. Notre objet est ici l'étude du phénomène de l'usure.

Considérons un corps solide soumis au phénomène d'usure sur une partie de sa surface. Soit $S(t)$ cette portion de surface à l'instant t, M un point quelconque de $S(t)$ et M' le point d'intersection de la normale en M à $S(t)$ avec $S(t+dt)$ surface soumise à l'usure à l'instant $t+dt$. On admet que le rapport $\overline{MM'}/dt$ tend vers une limite finie quand dt tend vers zéro et l'on pose

$$\gamma(M, t) = \lim_{dt \to 0} \frac{\overline{MM'}}{dt},$$

où $\gamma(M, t)$, le taux d'usure linéaire qui caractérise l'usure du corps au point M et à l'instant t est fonction des conditions mécaniques et physiques qui y règnent. On différencie les conditions représentées par des variables dimensionnelles — la pression $p(M, t)$, la contrainte tangentielle de frottement $\tau(M, t)$ (si F est la force s'exerçant sur l'élément de surface ds placé en M et F_n et F_t les composantes de cette force sur la normale et dans le plan tangent en M on a $F_n = p\, ds$ et $F_t = \tau\, ds$), la vitesse de glissement $v(M, t)$, la température du corps $T(M, t)$ — et les conditions caractérisées par des effets, celles-ci n'étant pas suffisamment connues pour être représentées par des variables — c'est le cas de l'effet des propriétés métallurgiques F_m, de l'effet de la configuration des surfaces F_c, du régime de fonctionnement F_r (frottement sec ou lubrifié), etc. — La loi d'usure est une relation qui relie $\gamma(M, t)$ à ces différentes variables :

$$\gamma(M, t) = \gamma(p, \tau, v, T, F_m, F_c, F_r, \ldots).$$

Une étude approfondie de ces différentes variables nécessaires pour aboutir à la loi d'usure imposent certaines conditions restrictives sur le dessin des dispositifs d'essai. On se propose ici d'en énumérer quelques-unes.

Les variables dimensionnelles. — Des quatre variables dimensionnelles une seule est indépendante. Cette propriété doit être utilisée : le champ de vitesse doit être uniforme sur $S(t)$ et si possible indépendant du temps. La pression n'est pas une variable indépendante; en effet, on agit sur la charge qui est la somme sur la totalité de la surface de frottement de la composante normale de la force de contact F_n suivant la direction d'application de la charge. La charge appliquée est une condition mécanique

que subit la distribution de pression. Pour connaître celle-ci il faut, soit la mesurer directement ([1]), soit la calculer en posant une hypothèse de calcul (théorie de Hertz par exemple). Soient α et β les angles formés respectivement par la normale et la vitesse au point M avec la direction de la charge appliquée; la contrainte $\tau(M, t)$ étant colinéaire à la vitesse, l'équation d'équilibre projetée sur la direction de la charge appliquée s'écrit

$$P = \int_{S(t)} [p(M, t) \cos\alpha + \tau(M, t) \cos\beta] \, ds.$$

Pour que la charge appliquée soit indépendante du frottement, l'angle β doit être droit; le vecteur vitesse sera donc en tout point de $S(t)$ perpendiculaire à la direction de cette charge. Si, de plus, α est suffisamment faible sur $S(t)$ pour écrire $\cos\alpha = 1$, on obtient la relation

$$P = \int_{S(t)} p(M, t) \, ds.$$

Le raisonnement précédent s'applique de la même façon à la relation entre la contrainte de cisaillement $\tau(M, t)$ et le frottement mesuré. Si le frottement est mesuré par une force, le plan tangent en M doit rester constamment parallèle à la direction de la mesure de frottement et $S(t)$ doit être une surface cylindrique dont les génératrices sont parallèles à la direction de la mesure du frottement. Si le frottement est mesuré par un couple il faut que la normale en M rencontre l'axe autour duquel on mesure le couple de frottement, $S(t)$ est alors une surface de révolution autour de cet axe. Dans l'un ou l'autre cas, si ces hypothèses sont remplies la relation entre $\tau(M, t)$ et le frottement mesuré expérimentalement ne dépend pas de la pression. Pour la détermination de la pression l'hypothèse de calcul choisie donne la forme de la distribution (elliptique pour la théorie de Hertz) tandis que la charge appliquée fournit un système de conditions aux limites qui permet de résoudre le problème. Cette résolution est complète si $p(M, t)$ est une fonction continue sur $S(t)$, ce qui est toujours le cas si $S(t)$ est une surface connexe. Dans le cas contraire on est obligé de poser des hypothèses arbitraires sur la répartition de la charge appliquée et du frottement sur chacune des parties de la surface de frottement. La température n'est pas une variable indépendante. Deux facteurs influent sur elle : la chaleur $Q(t)$ produite par frottement dans le contact et le régime d'écoulement dans la machine d'essai. $Q(t)$ est donnée par la formule

$$Q(t) = \int_{S(t)} \tau(M, t) \, v(t) \, ds.$$

Si l'on veut que $Q(t)$ soit constant, il faut que la vitesse soit constante et que la force de frottement soit indépendante du temps. Cette dernière condition est souvent incompatible avec la condition de charge constante. On les réalise l'une et l'autre quand on atteint un régime d'équilibre.

Le régime d'écoulement de la chaleur est déterminé par le dessin de la machine qui peut, à ce titre, être considéré comme une véritable contrainte thermique imposée au phénomène puisque la température des surfaces ne peut se calculer qu'une fois ce régime d'écoulement connu.

Les effets F_i. — Deux facteurs déterminent l'état métallurgique $F_m(M, t)$ au point M : Les propriétés métallurgiques de l'éprouvette avant usure d'une part (propriétés qui peuvent être représentées, par exemple, par une dureté), les transformations (l'écrouissage, etc.) dues au frottement et à l'usure d'autre part. Si ces deux facteurs ne dépendent pas de la position du point M sur $S(t)$ on a tout lieu de penser que $F_m(M, t)$ sera, lui aussi, indépendant de la position de M. En conséquence si l'on veut que $F_m(M, t)$ soit constant sur $S(t)$, il faut que l'éprouvette soit homogène au début de l'expérience et que le taux d'usure linéaire γ soit indépendant de la position du point M, $\gamma = \gamma(t)$.

La première condition peut être inutilement restrictive si les transformations métallurgiques se produisant pendant l'usure sont assez importantes pour modifier complètement l'éprouvette au voisinage de la surface de contact; ainsi l'hétérogénéité de l'éprouvette n'a pas d'effet perturbateur sur l'expérience. L'influence de la configuration des surfaces de frottement étant mal connue on se propose de garder F_c constant ([2]). Une condition nécessaire est que la surface $S(t)$ qui est le lieu à l'instant t des points de l'espace où les deux corps frottants sont en contact, ne dépende pas du temps. Cette surface avec son voisinage doit être géométriquement constante. On distingue deux cas :

a. Un des deux corps frottants est fixe, l'autre est mobile. Le corps fixe est limité par une surface cylindrique, le corps mobile est de révolution, la machine possède une direction d'usure et une seule définie par les génératrices du corps fixe.

b. Les deux corps frottants sont mobiles. Ils sont tous deux de révolution, leurs axes sont parallèles, la machine a une direction d'usure et une seule définie par la perpendiculaire commune aux deux axes de révolution.

Ces différentes conditions imposées aux pièces frottantes font que le taux d'usure linéaire n'est pas une variable indépendante; il existe un conditionnement, une contrainte géométrique sur l'usure. Il est difficile de savoir si cette contrainte est souhaitable. On peut tout au plus remarquer que la plupart des mécanismes réels ont des directions d'usure imposées. Cette contrainte sur l'usure a une action sur différentes variables, sur la répartition de pression en particulier et l'on doit en tenir compte dans la détermination de cette dernière ([3]).

Principes d'élaboration. — Les remarques précédentes montrent qu'il existe certaines conditions particulières auxquelles une machine d'essai

d'usure doit satisfaire si l'on désire une étude phénoménologique approfondie.

I. Le taux d'usure linéaire doit être constant sur la surface de frottement et ne dépendre que du temps.

II. La machine doit posséder une direction d'usure et une seule, avoir donc un degré de liberté entre les deux corps frottants.

III. Le champ de vitesse doit être uniforme sur la surface de frottement.

IV. Le vecteur vitesse doit être perpendiculaire à la direction de la charge appliquée.

V. Si l'on mesure le frottement par une force, $S(t)$ doit être un cylindre dont les génératrices sont parallèles à la direction de mesure du frottement. Si l'on mesure le frottement par un couple, $S(t)$ doit être de révolution autour de l'axe de mesure du couple.

VI. $S(t)$ doit être une surface connexe. Un seul couple de surfaces sera donc en contact.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) G. Nieman et F. Gartner, *A. S. L. E./A. S. M. E. Lubrication Conference*, Washington, D. C., octobre 1964, Preprint n° 64-LU-12.

(2) M. Godet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 71.

(3) A. S. Pronikov, *Wear*, 6, n° 5, 1963, p. 391-406.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Formes explicites de lagrangiens électrodynamiques exceptionnels.* Note (*) de M. **Guy Boillat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Un lagrangien est *exceptionnel* s'il donne naissance à un système d'équations du champ *complètement exceptionnel.* Aucun choc (non linéaire) n'apparaît alors sur le front d'onde. En particulier, il en est ainsi pour le choix de Born-Infeld.

Le lagrangien

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(Q, R)$$

est une fonction des deux invariants

$$Q = \frac{1}{2}(\vec{H}^2 - \vec{E}^2), \qquad R = \vec{E}.\vec{H},$$

construits à partir de vecteurs champ électrique et champ magnétique $\vec{E}$, $\vec{H}$.

Pour qu'il soit exceptionnel, il suffit qu'il soit solution de l'un des systèmes d'équations aux dérivées partielles [1] :

$$(1) \qquad \begin{cases} \varpi = 0, \\ \alpha = -k; \end{cases}$$

$$(2) \qquad \begin{cases} 2(Q + k_1)\varpi = -1, \\ 2(Q + k_1)\alpha = -(R^2 + k_2), \end{cases}$$

où

$$\varpi = \frac{\mathcal{L}_{QQ}\mathcal{L}_{RR} - \mathcal{L}_{QR}^2}{\mathcal{L}_Q(\mathcal{L}_{QQ} + \mathcal{L}_{RR})}, \qquad \alpha = \frac{\mathcal{L}_Q + 2Q\mathcal{L}_{QQ} + 2R\mathcal{L}_{QR}}{\mathcal{L}_{QQ} + \mathcal{L}_{RR}},$$

et k, k_1, k_2 sont des constantes positives si l'on suppose que les équations du champ sont hyperboliques à l'origine $Q = R = 0$. En outre, il est nécessaire que

$$k_1^2 - k_2 \geq 0$$

pour que (2) soit possible. Enfin, notons que tous les lagrangiens ne sont définis et n'ont besoin de l'être, qu'à une constante multiplicative et une fonction linéaire de R additive près.

Le système (1) est facile à résoudre. Avec $\mathcal{L}_Q = \text{Cte}$, on trouve d'abord

$$(3) \qquad \mathcal{L} = -kQ + \frac{1}{2}R^2.$$

D'autre part, la première équation entraîne

$$\mathcal{L}_R = F(\mathcal{L}_Q)$$

et, avec l'aide de la deuxième,

$$(4) \qquad \frac{\mathcal{L}_{QQ}}{\mathcal{L}_Q} = \frac{1}{F'}\frac{\mathcal{L}_{QR}}{\mathcal{L}_Q} = -\frac{1}{\{2Q + 2RF' + k(1 + F'^2)\}}.$$

La condition d'intégrabilité totale donne

$$F'' = 0, \qquad F' = a,$$

d'où

(5) $$\mathcal{E} = \sqrt{2Q + 2aR + k(1 + a^2)},$$

a étant une constante.

Le système (2) est récrit en utilisant les notations classiques des dérivées pour une fonction $z(x, y)$

(6) $$\begin{cases} (1 + 4xu)\, r + 4yus + t + 2up = 0, \\ r + t + \dfrac{2}{p}(x + k_1)\,(rt - s^2) = 0, \end{cases}$$

avec

$$u = \frac{x + k_1}{y^2 + k_2}.$$

Combinons linéairement ces deux équations en multipliant la première par w et en l'ajoutant à la deuxième :

(7) $$\{1 + w(1 + 4xu)\}\, r + 4yuws + (1 + w)\, t + 2uwp + \frac{2(x + k_1)}{p}(rt - s^2) = 0.$$

Pour déterminer les caractéristiques de cette équation de Monge-Ampère, on devra calculer les racines du trinome (²)

$$\tau^2 + 4yuw\tau + (1 + w)\{1 + w(1 + 4xu)\} - 4uw(x + k_1) = 0.$$

En choisissant

$$w = \frac{1}{2ku - 1}, \qquad k = k_1 + h, \qquad h = \sqrt{k_1^2 - k_2},$$

qui annule son discriminant, on obtient

$$\tau = -2yuw$$

et le système des caractéristiques :

(8) $$\begin{cases} \dfrac{2(x + k_1)}{p}\, dp + (1 + w)\, dx - 2uyw\, dy = 0, \\ \dfrac{2(x + k_1)}{p}\, dq - 2uwy\, dx + (1 + w + 4uwx)\, dy = 0. \end{cases}$$

Mais

$$dx = (y^2 + k_2)\, du + 2uy\, dy,$$

la première équation devient

$$2\frac{dp}{p} + \frac{dx}{x + k_1} + \frac{w(u)}{u} du = 0$$

et donne l'intégrale première

$$pf = \text{Cte} = c,$$

où

(9) $$f = \sqrt{-y^2 + k(2x + k)}.$$

La deuxième équation de (8)

$$dq - \frac{c}{f^3}\{y\, dx - (2x + k)\, dy\} = 0$$

fournit l'intégrale première

$$q + \frac{py}{k} = \text{Cte}.$$

On obtient ainsi l'intégrale intermédiaire

$$(10) \qquad q + \frac{py}{k} = \mathrm{F}(pf).$$

Distinguons deux cas.

1° F se réduit à une constante : $\mathrm{F} = a$. L'intégrale complète

$$z = c_1(-y^2 + 2kx) + ay + c_2$$

montre qu'on peut prendre z sous la forme

$$z = \mathrm{G}(g) + ay, \qquad g = \sqrt{f^2 + k_2 - k^2}.$$

Écrivant alors que la première équation (6) doit être vérifiée, on trouve :

$$\mathrm{G}'' = 0,$$

et, par suite, en revenant aux anciennes notations

$$(11) \qquad \mathcal{L} = \sqrt{-\mathrm{R}^2 + 2k\mathrm{Q} + k_2}.$$

Le lagrangien de Born-Infeld est de ce type. Il correspond à $h = 0$. On savait déjà que le système des équations à une variable d'espace qui en dérive (et dont les solutions satisfont $\mathrm{R} \equiv 0$) est complètement exceptionnel : les deux familles de caractéristiques sont formées de courbes isoclines [(3), (4)]. Le lagrangien est alors de la forme (5) avec $a = 0$ et le champ est scalaire (5).

2° $\mathrm{F}' \neq 0$. On obtient z en éliminant v entre

$$(12) \qquad z = \mathrm{G}(v) f + vy + \mathrm{H}(v),$$

et l'équation dérivée par rapport à v

$$(13) \qquad \mathrm{G}'(v) f + y + \mathrm{H}'(v) = 0.$$

Utilisant (9), (12), (13), on voit que x, y et les dérivées partielles de z peuvent s'exprimer en fractions rationnelles de f, G, des dérivées de G et H. Portant ces expressions dans la première équation (6), chassant les dénominateurs, ordonnant suivant les puissances de f, le polynome est *a priori* du cinquième degré mais toutes réductions faites, il reste seulement les termes des troisième et deuxième degrés qui doivent disparaître. Ainsi

$$(k^2 - k_2)(\mathrm{GG}'' + \mathrm{G}'^2) - (\mathrm{H}'^2 + k_2) = 0,$$
$$(k^2 - k_2)\,\mathrm{GH}'' = 0.$$

Il est nécessaire que $h \neq 0$. Alors

$$\mathrm{H}' = a,$$

$$\mathrm{G}^2 = \frac{v^2}{l} + 2bv + c, \qquad l = \frac{k^2 - k_2}{a^2 + k_2}$$

(a, b, c sont des constantes arbitraires). Il vient ensuite

$$v = l\left(c_1 \frac{y + a}{g} - b\right), \qquad (c_1^2 = c - lb^2),$$

en définissant g par

(14) $$g = \sqrt{f^2 - l(y+a)^2};$$

puis

$$G = -c_1 \frac{f}{g}$$

et enfin

$$z = -c_1 g - b\, l(y+a) + \text{Cte};$$

d'où le lagrangien :

(15) $$\mathcal{L} = \sqrt{-R^2 - l(R+a)^2 + k(2Q+k)}.$$

Tous ces lagrangiens exceptionnels dépendent au plus de trois constantes *effectives*, c'est-à-dire qui influent sur les équations du champ. Il existe encore un troisième système de deux équations aux dérivées partielles du second ordre qui possède peut-être des solutions explicites intéressantes.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) G. Boillat, *La propagation des ondes*, Gauthier-Villars, Paris (sous presse).

(2) G. Valiron, *Équations fonctionnelles. Applications*, Masson, Paris, 1950.

(3) D. Blokhintsev et V. Orlov, *Zh. Eksp. i Teor. Fiz.*, 25, 1953, p. 513.

(4) T. Taniuti, *Progr. Theor. Phys.*, suppl. 9, 1958, p. 117.

(5) G. Boillat, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2427.

(9, *rue d'Anvers, Besançon, Doubs.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur des représentations des relations d'anticommutation.* Note (*) de M. **Antoine Cordesse**, présentée par M. André Lichnerowicz.

En utilisant des produits infinis d'espaces de Hilbert nous avons su définir par les opérateurs $A_j = U(\theta_i) \prod_{i<j} \overline{(1 - 2N_i)}\, \bar{a}_j$ des représentations des relations d'anticommutation.

Ces représentations se réalisent soit dans des espaces $\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}} \mathcal{H}_i$ [représentations dites de la famille (1)], soit dans des espaces $\bigoplus_{k=0}^{N-1} (\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k} \mathcal{H}_i)$ [représentations dites de la famille (N)], soit dans des espaces $\bigoplus_{k=0}^{\infty} (\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k} \mathcal{H}_i)$ [représentations dites de la famille (∞)] ([1]).

Nous allons maintenant donner les principales propriétés de ces représentations.

1. Représentations discrètes et représentations continues. — Introduisons l'ensemble des projecteurs $E_{(\alpha)} = \prod_{i\in I} N_i^{\alpha_i}(1 - N_i)^{1-\alpha_i}$, où (α_i) est une suite de nombres égaux à 0 où 1 ([2]).

Une représentation se réalisant dans un espace où $E_{(\alpha)}$ est nul pour toute suite (α) est dite *représentation continue* et une représentation se réalisant dans un espace où au moins un $E_{(\alpha)}$ n'est pas identiquement nul est dite *représentation discrète* ([2]). Nous avons démontré que les représentations de la famille (1) se réalisant dans des espaces $\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}} \mathcal{H}_i$ où $\mathcal{C}$ est représentée par une suite $(e_i^{\alpha_i+1})$ sont isomorphes aux représentations discrètes obtenues en ([2]) et nous avons obtenu la proposition :

Proposition. — *Une représentation de la famille* (1), (N), (∞) *respectivement dans un espace* $\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^0} \mathcal{H}_i$, $\bigoplus_{k=0}^{N-1} \otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k} \mathcal{H}_i$, $\bigoplus_{k=0}^{\infty} \otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k} \mathcal{H}_i$ *sera discrète si et seulement si la classe* $\mathcal{C}^0$ *contient au moins une suite faiblement équivalente à une suite du type* $(e_i^{\alpha_i+1})$ *où* α_i *est égal à* 0 *ou* 1.

Une représentation est continue si et seulement si elle n'est pas discrète.

2. Remarque préliminaire. — Nous donnerons ici un lemme qui facilitera grandement l'étude des représentations équivalentes et irréductibles.

Nous avons démontré qu'étant donné deux espaces $H = \otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}} \mathcal{H}_i$ et $F = \otimes_{i\in I}^{\mathcal{Q}} \mathcal{H}_i$ il existe un opérateur unitaire V tel que $V \otimes_{i\in I} f_i = \otimes_{i\in I} V_i f_i$ (V_i unitaire unimodulaire dans $\mathcal{H}_i$) qui applique H sur F. Un tel opérateur applique tout espace $\bigoplus_{k=0} \otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k} \mathcal{H}_i$ sur $\bigoplus_{k=0} \otimes_{i\in I}^{\mathcal{Q}^k} \mathcal{H}_i$.

Appelons $\mathfrak{A}(A_j;\, H)$ et $\mathfrak{A}(A_j;\, F)$ les algèbres de Von Neumann engendrées par les A_j et les A_j^* dans H et F. On démontre que tout opérateur

de $\mathcal{A}(A_j; H)$ a pour image par V un opérateur de $\mathcal{A}(A_j; F)$. De cette propriété on déduit sans peine :

Lemme. — *Soient deux représentations de la famille* (1), (N) *ou* (∞) *dans deux espaces* H *et* F. *Soient* H′ *et* F′ *les images de* H *et* F *par un opérateur* V *tel que nous venons de le définir.*

(i) *Les deux représentations dans* H *et* F *sont unitairement équivalentes si et seulement si les deux représentations dans* H′ *et* F′ *le sont aussi.*

(ii) *La représentation dans un sous-espace* K *de* H *est irréductible si et seulement si elle l'est aussi dans le sous-espace* K′ *de* H′, *image de* K *par* V.

3. Représentations équivalentes. — Grâce au lemme ci-dessus nous pouvons nous borner à l'étude d'un cas particulier. On obtient ainsi :

Proposition. — *Deux représentations, respectivement de type* (1), (N), (∞), *dans des espaces*

$$\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^0}\mathcal{H}_i \quad \text{et} \quad \otimes_{i\in I}^{\mathcal{D}^0}\mathcal{H}_i, \qquad \bigoplus_{k=0}^{N-1}\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k}\mathcal{H}_i \quad \text{et} \quad \bigoplus_{k=0}^{N-1}\otimes_{i\in I}^{\mathcal{D}^k}\mathcal{H}_i,$$

$$\bigoplus_{k=0}^{\infty}\otimes_{i\in I}^{\mathcal{C}^k}\mathcal{H}_i \quad \text{et} \quad \bigoplus_{k=0}^{\infty}\otimes_{i\in I}^{\mathcal{D}^k}\mathcal{H}_i$$

sont unitairement équivalentes si et seulement si les deux classes $\mathcal{C}^0$ *et* $\mathcal{D}^0$ *appartiennent à une même classe faible.*

4. Réductions des représentations. — Grâce au lemme du paragraphe 2 nous pouvons, comme en 3, étudier un cas particulier et généraliser, ce qui donne :

Proposition. — (i) *Toutes les représentations de la famille* (1) *sont irréductibles.*

(ii) *Toutes les représentations de la famille* (N) *sont sommes directes de* N *représentations irréductibles, équivalentes entre elles.*

(iii) *Toutes les représentations de la famille* (∞) *sont sommes directes d'une infinité dénombrable de représentations irréductibles, équivalentes entre elles.*

Toujours en recourant au lemme du paragraphe 2, il est facile d'effectuer complètement la réduction.

Corrolaire. — *Les algèbres de Von Neumann engendrées par les opérateurs des familles* (N) *et* (∞) *sont des facteurs de type* I_∞. *Leurs commutants sont respectivement de type* I_N *et* I_∞.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5203.

(2) Wightmann et Schweber, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 812; *voir* aussi Wightmann et Gårding, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 40, 1954, p. 612.

(8, *rue Maître-Albert, Paris,* 5e.)

RELATIVITÉ. — *Dynamique des systèmes de points en interaction.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Synthèse des théories de Wheeler-Feynman [1] et de Van Dam-Wigner [2].

Van Dam et Wigner [2] postulent que l'*interaction* ne transmet pas de signaux et établit des liaisons du genre espace; par là ils supposent implicitement que c'est le *rayonnement* qui peut transmettre des signaux et qui établit des liaisons du genre temps. Chez Wheeler et Feynman [1], le rayonnement et l'interaction établissaient des liaisons isotropes.

Nous allons montrer ici qu'une très légère modification des postulats et des notations de Van Dam et Wigner permet d'étendre à leur théorie toutes les formules essentielles de celle de Wheeler et Feynman; de la sorte, la théorie de Wheeler et Feynman apparaîtra comme un cas particulier de celle de Van Dam et Wigner, obtenue en égalant la fonction arbitraire du carré de la distance spatio-temporelle $\varphi(r^2)$ (identiquement nulle pour r du genre temps) à $\delta(r^2)/2\pi$.

Soient donc $a^i, b^i, \ldots (i, j, k, l = 1, 2, 3, 4;\ x^4 = ict)$ les coordonnées des n points interagissants, $\alpha, \beta, \ldots$ leurs temps propres $(\dot{a}^i \equiv da^i/d\alpha)$, $m_a, m_b, \ldots$ et $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots$ leurs masses propres et leurs charges scalaires relativement au champ d'interaction; posons encore

$$(1)\qquad r^i_{ab} \equiv -r^i_{ba} = a^i - b^i, \qquad r^2 \equiv r_i r^i;$$

postulons essentiellement que les trois projections spatiales des r^i sont finies lorsque les $a^4, b^4, \ldots$ sont finis, et assujettissons la fonction d'interaction φ à la condition

$$(2)\qquad \varphi(r^2_{ab}) \equiv 0 \qquad si \quad r^2_{ab} < 0.$$

Van Dam et Wigner postulent une loi du mouvement

$$(3)\qquad dp^i_a \equiv m_a\, d\dot{a}^i = \sum_{b \neq a} \mathcal{A}\mathcal{B} \int_{\beta=-\infty}^{+\infty} \varphi'(r^2_{ab})\,(r^i_{ab}\, db^j - r^j_{ab}\, db^i)\, da_j,$$

où φ' désigne la dérivée de φ relativement à l'argument r^2; elle est de la forme canonique [3]

$$(4)\qquad dp^i_a = \overset{ij}{\mathrm{F}^{\vee}}\, da_j$$

qui assure la conservation de la masse propre m_a.

Compte tenu de ce que, d'après (1) et (2),

$$(5)\qquad \int_{\beta=-\infty}^{+\infty} \varphi'(r^2_{ab})\, r^j_{ab}\, db_j \equiv -\frac{1}{2}\int_{\beta=-\infty}^{+\infty} \varphi'(r^2)\, dr^2 = 0,$$

(3) se récrit, avec Wheeler et Feynman,

(6) $$dp_a^i = \sum_{b \neq a} \mathcal{A}\mathcal{B} \int_{\beta=-\infty}^{+\infty} \varphi'(r_{ab}^2) \{ (r_{ab}^i\, db^j - r_{ab}^j\, db^i)\, da_j - r_{ab}^j\, db_j\, da^i \},$$

et l'on voit ainsi que

(7) $$\partial_\alpha \partial_\beta (p_a^i + p_b^i) = 0;$$

comme les forces mutuelles de deux éléments de fil conducteur dans la loi de Biot-Savart-Laplace, les impulsions-énergies mutuelles de deux éléments de trajectoires a et b forment un couple.

En appliquant l'opérateur

(8) $$[\quad] \equiv \int_\alpha^{+\infty} \int_{-\infty}^{\beta} - \int_{-\infty}^{\alpha} \int_\beta^{+\infty}$$

de Wheeler-Feynman à l'intégrand de (6) on définit l'impulsion-énergie d'interaction

(9) $$p_{ab}^i = [\quad] \mathcal{A}\mathcal{B} \varphi'_{ab} \left\{ \begin{matrix} i \\ ab \end{matrix} \right\},$$

qui est telle que

(10) $$\partial_\alpha p_{ab}^i = - d_\alpha p_a^i, \qquad \partial_\beta p_{ab}^i = d_\beta p_b^i;$$

on a donc la loi de conservation de l'impulsion-énergie totale

(11) $$\sum_a p_a^i + \sum_{a \neq b} p_{ab}^i = \mathrm{P}_0^i;$$

l'information qui manque, en cet état de la théorie, pour définir le barycentre est la ligne support du vecteur p_{ab}^i.

Définissons le quadripotentiel créé par la charge $\mathcal{B}$

(12) $$\mathrm{A}_{(b)}^i = \frac{1}{2} \mathcal{B} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(r_{xb}^2)\, db^i;$$

du fait que $(\partial/\partial x^i)\, r^2 = -(\partial/\partial b^i)\, r^2$, il satisfait à la condition de Lorentz

(13) $$\partial_i \mathrm{A}_{(b)}^i = 0,$$

mais n'est évidemment pas solution d'une équation du type Klein-Gordon.

Définissons l'impulsion-énergie potentielle créée en a_i par toutes les autres charges

(14) $$p_a^{*i} = -\frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \mathcal{A}\mathcal{B} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(r_{ab}^2)\, db^i$$

et l'impulsion-énergie composée de a^i

(15) $$\mathrm{P}_a^i \equiv p_a^i + p_a^{*i};$$

de (13) et (14) on déduit

(16) $$dP^i_a = \sum_{b\ a} \mathfrak{A}\mathfrak{B} \int_{\beta=-\infty}^{+\infty} \varphi'(r^2_{ab})\, r^i_{ab}\, db^j\, da_j$$

et l'on voit comme précédemment que

(17) $$\partial_\alpha \partial_\beta (P^i_a + P^i_b) = 0;$$

le commentaire est semblable à celui de (7), mais les deux vecteurs ne sont plus tangents aux trajectoires ni de longueurs constantes. On définira aussi l'impulsion-énergie d'interaction composée

(18) $$P^i_{ab} = [\quad] \mathfrak{A}\mathfrak{B} \varphi'_{ab} r^i_{ab}\, da_j\, db^j$$

et l'on déduira la loi de conservation de l'impulsion-énergie totale sous la forme analogue à (11)

(19) $$\sum_a P^i_a + \sum_{a \neq b} P^i_{ab} = P^i_0.$$

De (14) et (16) on déduit

(20) $$dP^i_a - \partial^i p^{*j}_a\, da_j = 0,$$

où, puisque

(21) $$\partial^i p^j_a\, da_j \equiv 0$$

si l'on varie la trajectoire a en maintenant m_a constant,

(22) $$(\partial^j P^i_a - \partial^i P^j_a)\, da_j = 0.$$

Introduisons l'action totale de Fokker [4]

(23) $$\mathfrak{A} = \sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} p^i_a\, da_i + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \mathfrak{A}\mathfrak{B} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(r^2_{ab})\, da_i\, db^i$$

et postulons qu'elle est stationnaire lorsqu'on varie arbitrairement une trajectoire, soit a, entre deux instants-points 1 et 2 fixes :

(24) $$\delta_a \mathfrak{A} = \delta \int_1^2 (p^i_a + p^{*i}_a)\, da_i = \delta \int_1^2 P^i_a\, da_i = 0;$$

on sait, et l'on montre aisément, que (24) équivaut à

(25) $$\delta P^i_a\, da_i - dP^j_a\, \delta a_j = 0$$

ou encore à

(26) $$(\partial^j P^i_a - \partial^i P^j_a)\, da_i\, \delta a_j = 0;$$

les δa_i étant arbitraires, (24) ou (25) équivaut aux équations du mouvement (22).

Rappelons que, dans le cas particulier où $2\pi\varphi(r^2) = \delta(r^2)$, la formule (12) équivaut à celle de Liénard et Wiechert utilisant la demi-somme des potentiels retardé et avancé [1].

Remarque. — Il est possible de remplacer l'hypothèse (2) de Van Dam et Vigner par une hypothèse beaucoup moins sévère et compatible avec une interaction du genre temps :

$$\varphi(-\infty) = 0. \tag{2'}$$

De la sorte (5) et (13) restent vraies. Bien entendu, le caractère fini de toutes les intégrales curvilignes utilisées doit être postulé.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. A. WHEELER et R. P. FEYNMAN, *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 425.
(2) H. VAN DAM et E. P. WIGNER, preprint (article dactylographié).
(3) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 743.
(4) A. D. FOKKER, *Z. Physik*, 58, 1929, p. 386; *Physica*, 9, 1929, p. 33 et 12, 1932, p. 145.

(Institut Henri-Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris.)

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Étude de l'effet de certaines molécules organiques, cycliques et linéaires, sur l'émission en spectrophotométrie de flamme.* Note (*) de M. **Igor Voinovitch**, Mlle **Ginette Legrand**, MM. **Gabriel Hameau** et **Jean Louvrier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans les Notes précédentes [(1), (2)], nous avions signalé les effets exercés par la 8-hydroxyquinoléine (oxine) en spectrophotométrie de flamme, soit : exaltation de l'émission de nombreux éléments, dont l'aluminium, et inhibition appréciable de l'effet interéléments. Poursuivant ces études, nous avons cherché à élucider le mécanisme d'action de cette molécule. Ce travail nous a amenés à examiner, d'une façon systématique, l'action des corps apparentés à la 8-hydroxyquinoléine et l'influence des différentes fonctions organiques.

Toute cette étude porte sur l'émission de l'aluminium, en flamme oxyacétylénique, en présence de différentes molécules organiques dans la solution à photométrer. Les mesures ont été effectuées à 4 847 Å. La concentration des corps organiques examinés a été de 5 % en poids par rapport à la solution.

L'essentiel des observations se résume comme suit :

1° En milieu aqueux, les amines, les alcools et les cétones linéaires ne présentent qu'une faible activité. En milieu diméthylformamide et en comparaison avec les résultats obtenus en milieu aqueux, l'activité est voisine pour les amines linéaires et considérablement accrue pour les cétones. La présence d'un cycle dans la molécule correspond toujours aux plus grandes activités. Or, il faut signaler que, pour chaque groupe de réactifs, le poids moléculaire s'élève notablement lorsqu'on passe des séries linéaires aux cycliques. De ce fait, pour une même concentration, la proportion relative de la fonction étudiée diminue tandis que la sensibilité augmente.

2° Les réactifs à noyaux non saturés, sans substituants (carbures benzéniques) donnent une flamme éclairante même à faible concentration et les mesures deviennent de ce fait impossibles.

3° Les phénols présentent une activité importante. L'effet de la fonction phénol n'est pas cumulatif, le di- et le triphénol donnant la même sensibilité, nettement inférieure à celle du monophénol.

4° Les quinoléines, avec ou sans substituants, présentent la même activité quelle que soit la position de l'hétéroatome. Par contre, la 5.6-benzo quinoléine est beaucoup plus active, ce qui doit pouvoir être attribué à la présence du cycle supplémentaire.

5° La nature des hétéroatomes ne semble pas avoir d'effet appréciable dans le cas des cycles pentagonaux. En effet, le pyrrole et le thiophène confèrent à l'émission pratiquement la même sensibilité.

6° Si le facteur « chaleur de combustion » est généralement considéré comme favorable à l'émission, il est difficile d'imputer, à lui seul, une amélioration de la sensibilité, car une variation de la chaleur de combustion entre deux substances est toujours liée à une différence de structure. C'est ainsi qu'en milieu aqueux, la sensibilité conférée par l'alcool benzylique est inférieure à celle obtenue en présence de pyrrole, leurs chaleurs de combustion étant respectivement de 894 et de 568 kcal/mol. Nous avons d'ailleurs trouvé de nombreux exemples de telles inversions au cours de cette étude.

7° La possibilité de résonance électronique dans la molécule étudiée doit être en relation directe avec la sensibilité qu'elle confère à l'émission. Par exemple, la molécule de méthyl-éthyl-cétone n'offre qu'une seule possibilité de résonance alors que celle de l'acétyl-acétone en présente deux. Cette dernière devrait donc être la plus active des deux. L'expérience confirme cette interprétation et nous avons trouvé, qu'en milieu aqueux, les sensibilités varient du simple au double, lorsqu'on passe de la méthyl-éthyl-cétone à l'acétyl-acétone.

En conclusion, l'examen des effets des différentes molécules organiques a permis de classer celles-ci en fonction de l'accroissement de sensibilité qu'elles confèrent à l'émission de l'aluminium en spectrophotométrie de flamme. Avec notre appareillage, on peut atteindre des sensibilités respectives de 10.10^{-6} pour Al_2O_3 ou de 5.10^{-6} pour Al, en l'absence d'autres éléments et en milieu oxine. (Dans les cas les plus favorables, nous sommes descendus respectivement à 4 et 2.10^{-6}).

Si la chaleur de combustion des corps examinés ne semble par jouer un rôle très important dans l'émission, tout au moins pour les concentrations employées dans nos essais, il semble, par contre, qu'il y ait une relation certaine entre leur structure moléculaire et la sensibilité observée. Si l'on classe les molécules organiques examinées en fonction des sensibilités croissantes (réparties entre 0 et 2,0) qu'elles confèrent à l'émission de l' aluminium en milieu aqueux, on voit qu'il y a une démarcation très nette entre l'action des molécules linéaires et cycliques. Avec les premières, on obtient des sensibilités inférieures à 1,0, avec les secondes des sensibilités comprises entre 1,0 et 1,9.

Dans le cas des réactifs cycliques, apparaît comme primordial le rôle du noyau benzénique, illustré principalement par le phénol, dont l'effet est mis en évidence, semble-t-il pour la première fois, en spectrophotométrie de flamme (activité légèrement supérieure à celle de la 8-hydroxyquinoléine : 1,55 au lieu de 1,40). D'autre part, dans le cas des quinoléines, la présence d'un troisième cycle entraîne un gain important de sensibilité, ainsi pour la quinoléine on obtient : 1,40 et pour la 5.6-benzoquinoléine : 1,90.

Enfin, de tous les corps étudiés, l'indol en milieu alcool éthylique donne la plus grande sensibilité : 2,10.

Si le mécanisme d'action des molécules organiques sur l'exaltation de la sensibilité en spectrophotométrie de flamme n'a pas été élucidé, cette étude a permis de prévoir, dans une certaine mesure, leur effet sur l'émission en fonction de leur structure et de révéler l'action d'une série de molécules organiques.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. DEBRAS-GUÉDON et I. VOINOVITCH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3421.

(2) J. DEBRAS-GUÉDON et I. VOINOVITCH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 242.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Service de Chimie, 58, boulevard Lefèbvre, Paris,* 15e.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Émission laser continue par excitation haute fréquence directe de* CO_2 *et* N_2O *dans les transitions vibrationnelles* 00°1-10°0 *et* 00°1-02°0. Note (*) de MM. **Pierre Barchewitz, Lucien Dorbec, Alain Truffert** et **Philippe Vautier**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'excitation haute fréquence directe d'un mélange contenant CO_2 ou N_2O a permis de mettre en évidence en plus des émissions des raies de la branche P de la transition 00°1-10°0 précédemment décrites : une émission continue de CO_2 dans la branche P de la transition 00°1-02°0 vers 1045 cm^{-1}, une émission dans la branche R de la transition 00°1-10°0 pour CO_2 vers 975 cm^{-1} et pour N_2O vers 955 cm^{-1}. La puissance laser peut dépasser 2 W.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avions indiqué l'existence d'une émission laser dans la branche P de la transition vibrationnelle 00°1-10°0 de CO_2 [P (12) à P(30)] et de N_2O [P (14) à P(24)] centrée respectivement vers 10,6 et 10,85 μ.

Les nouveaux résultats expérimentaux ont été obtenus avec le montage laser précédemment décrit; la puissance haute fréquence a cependant été portée à environ 100 W et l'émission mesurée à la sortie du laser peut dépasser la puissance de 2 W.

Cette augmentation de la puissance laser a pu être obtenue en utilisant des mélanges de CO_2 (pression partielle de 0,5 Torr environ) et d'azote (pression de 1 à 5 Torrs) ou mieux d'air (pression de 1 à 9 Torrs); on a en effet constaté que la zone utile de pression était plus grande pour l'air que pour l'azote pur et, de plus, l'émission était augmentée de 30 % environ quand on remplace l'azote par l'air.

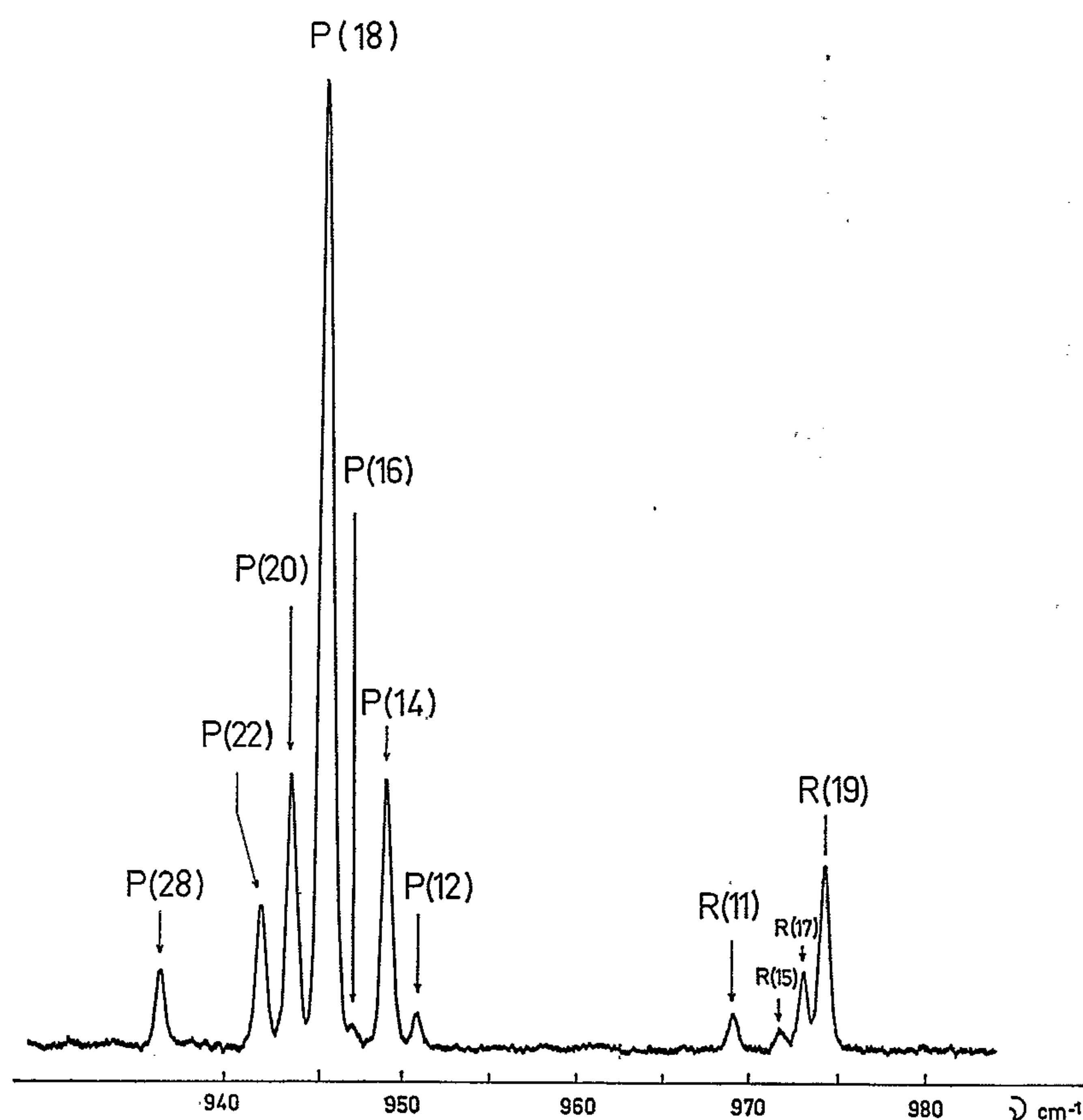
1° *Émission laser de* CO_2. — En plus des raies P (12) à P(30), qui avaient été observées dans la transition vibrationnelle 00°1-10°0, on a mis en évidence pour la première fois une émission laser dans un certain nombre de raies de la branche R : R (11) à R(27) centrées vers 975 cm^{-1}. Ces raies ont pu être identifiées en utilisant le spectre d'absorption de CO_2 à 10 μ, étudié par E. F. Barker (3).

L'émission laser observée dans la branche R était prévisible théoriquement à condition que le rapport des populations N_{00^01}/N_{10^00} des deux niveaux vibrationnels donnant lieu au phénomène laser soit supérieur à l'unité. Patel (4) a montré que le coefficient d'amplification était plus faible pour la branche R que pour la branche P, il résulte de ses calculs que le rapport des populations est supérieur à 1,1.

Un réglage particulier de la cavité résonnante a permis d'obtenir simultanément quelques raies de la branche P et de la branche R, comme le montre la figure. Cet enregistrement a été obtenu avec un spectrographe

Perkin-Elmer à réseau à 40 traits/mm, fonctionnant dans le deuxième ordre, le détecteur est une cellule au germanium dopé or refroidie à la température de l'azote liquide, le pouvoir de résolution est de l'ordre de 1500.

En plus de cette émission laser dans la branche R apparaissant dans la transition 00^01-10^00, il a été mis en évidence une émission moins intense



Émission laser de CO_2 dans la transition vibrationnelle 00^01-10^00.

dans les raies de la branche P [P (14) à P(28)] vers 1045 cm^{-1} de la transition vibrationnelle 00^01-02^00. Cette émission s'observe simultanément avec l'émission précédente.

Cette transition laser a déjà été observée par C. K. N. Patel [4], en utilisant un autre moyen d'excitation. Ces raies ont été également identifiées en utilisant les résultats de E. F. Barker [3]. Aucune transition n'a été jusqu'à présent observée dans la branche R correspondante.

2° *Émission laser de* N_2O. — En utilisant le même montage expérimental, avec des conditions expérimentales sensiblement identiques de pression, on a observé en plus des raies laser dans la branche P [qui avaient

été signalées dans une Note précédente [2])] une émission dans la branche R [R (11) à R(23)] de la transition 00^01-10^00, au voisinage de 955 cm^{-1}.

L'identification de ces raies a été obtenue en utilisant les constantes rotationnelles de N_2O données par C. K. N. Patel [5]; le faible pouvoir de résolution du spectrographe utilisé ne permet pas d'obtenir une grande précision sur la détermination des fréquences; celles-ci figurent dans le tableau suivant.

TABLEAU.

N° de la raie.	Fréquence (cm^{-1}).	N° de la raie.	Fréquence (cm^{-1}).
R (11)	$948,5_5$	R (18)	$954,0_5$
R (12)	$949,3_5$	R (19)	$954,8_0$
R (13)	$950,1_5$	R (20)	$955,5_5$
R (14)	$950,9_0$	R (21)	$956,3_5$
R (15)	$951,6_5$	R (22)	$957,1_0$
R (16)	$952,4_5$	R (23)	$957,8_0$
R (17)	$953,2_5$		

(*) Séance du 17 mai 1965.

[1] P. Barchewitz, L. Dorbec, R. Farrenq, A. Truffert et P. Vautier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3581.

[2] P. Barchewitz, L. Dorbec, A. Truffert et P. Vautier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4179.

Voir également : Mme Legay-Sommaire, L. Henry et F. Legay, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3339.

[3] E. F. Barker, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 185.

[4] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 588.

[5] C. K. N. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, 6, 1965, p. 12.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay*
et *Laboratoire de Physique*
de la Société Anonyme de Télécommunications,
41, *rue Cantagrel, Paris,* 13e.)

POLARIMÉTRIE HERTZIENNE. — *Effet Faraday de résonance paramagnétique électronique du fluorure de manganèse, dans la bande des* 3 000 MHz. Note (*) de M. **Yves Servant**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Mesures simultanées des rotations et ellipticités de l'effet Faraday R. P. E. du fluorure de manganèse, dans la bande des 3 000 MHz, par quatre méthodes différentes.

Poursuivant les mesures simultanées de rotations et d'ellipticités d'effets Faraday à la résonance paramagnétique électronique [1], j'ai étudié le fluorure de manganèse.

Cette étude m'a permis, non seulement de relever un nouvel exemple d'anomalie caractéristique, mais aussi de confronter, dans un domaine commun, les différentes méthodes de mesures que j'ai proposées.

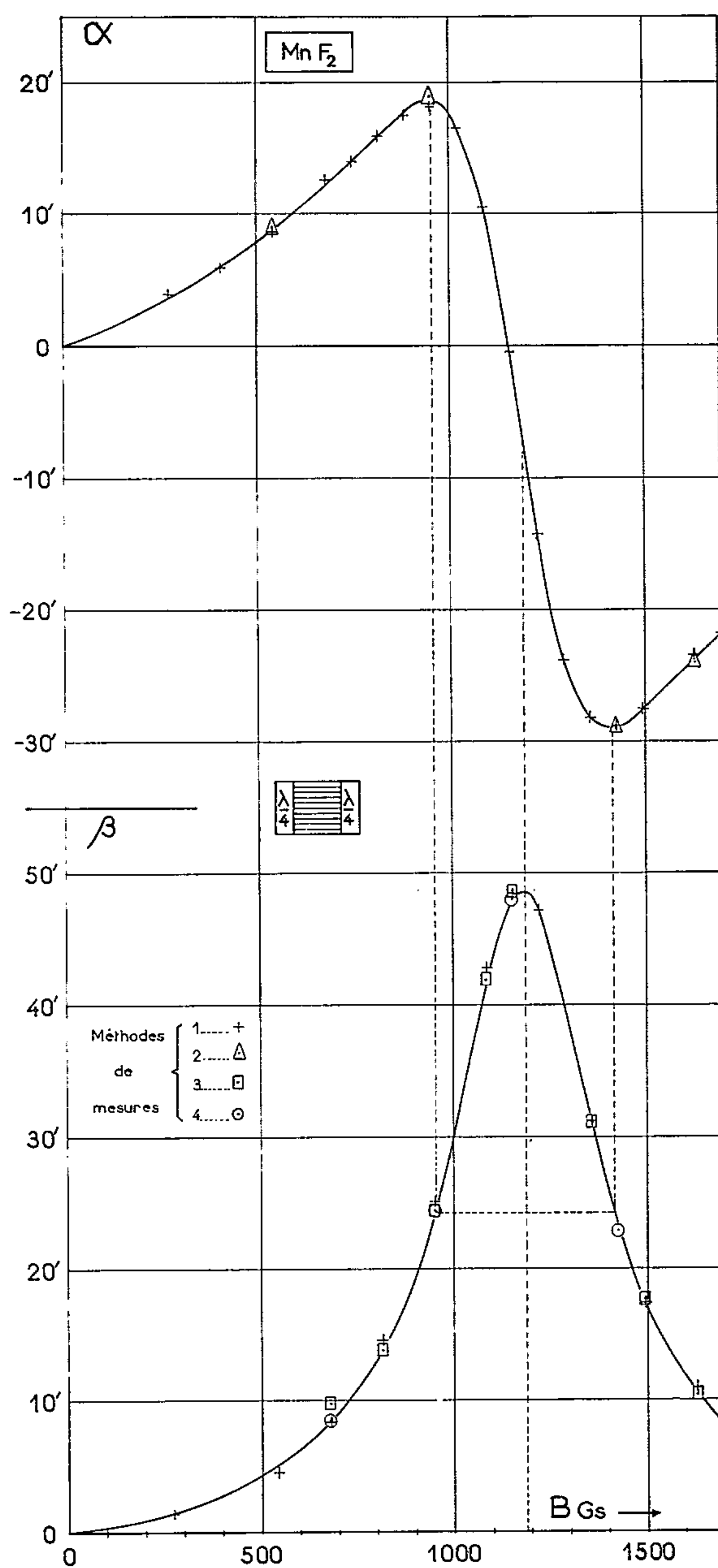
Le polarimètre employé est celui que j'ai déjà décrit. La cuve utilisée, de longueur utile 38 mm, contenant 251,6 g de poudre de fluorure de manganèse MnF_2 (Prolabo), est adaptée par des lames quart d'onde anti-reflets, ajustées suivant le procédé préconisé au laboratoire par R. Sardos [2]. Les résultats sont portés sur le graphique 1. Les points marqués d'une croix représentent les rotations α et les ellipticités β déterminées par la méthode de « mesure des faibles effets » inspirée du procédé de détection synchrone. Les points entourés d'un triangle représentent les mesures directes de rotation par encadrement des minimums d'extinction. Les points entourés d'un carré correspondent aux mesures d'ellipticités par la méthode du tosmètre, à tarage retouché pour tenir compte de la non-quadraticité de réponse du détecteur à haut niveau. Enfin, les points entourés d'un cercle représentent les mesures d'ellipticités par la méthode du « minimum doublé ».

On voit sur le graphique que ces quatre méthodes, absolument indépendantes, sont tout à fait concordantes en valeur absolue, la méthode des « faibles effets » se recommandant pour les tracés continus et rapides des courbes α et β.

La *corrélation* que j'ai signalée entre rotations et ellipticités — qui est celle de « l'effet Cotton » — se trouve vérifiée, pour le fluorure de manganèse, avec une très bonne précision : Maximum de β au niveau de l'inflexion de α, maximum et minimum de α au niveau des points d'ellipticité moitié de l'ellipticité maximale, égalité de l'ellipticité maximale et de l'anomalie rotatoire.

On constate de plus que le maximum de dichroïsme circulaire magnétique correspond (d'après la formule $\nu^{\text{MHz}} = 1{,}4\, g\, B^{\text{Gs}}$, où $\nu = 3\,320$ MHz) à un facteur g égal à 2,00, tandis que la largeur à mi-hauteur de la courbe d'ellipticité est 462 Gs. Or, les mesures faites au spectromètre R. P. E.

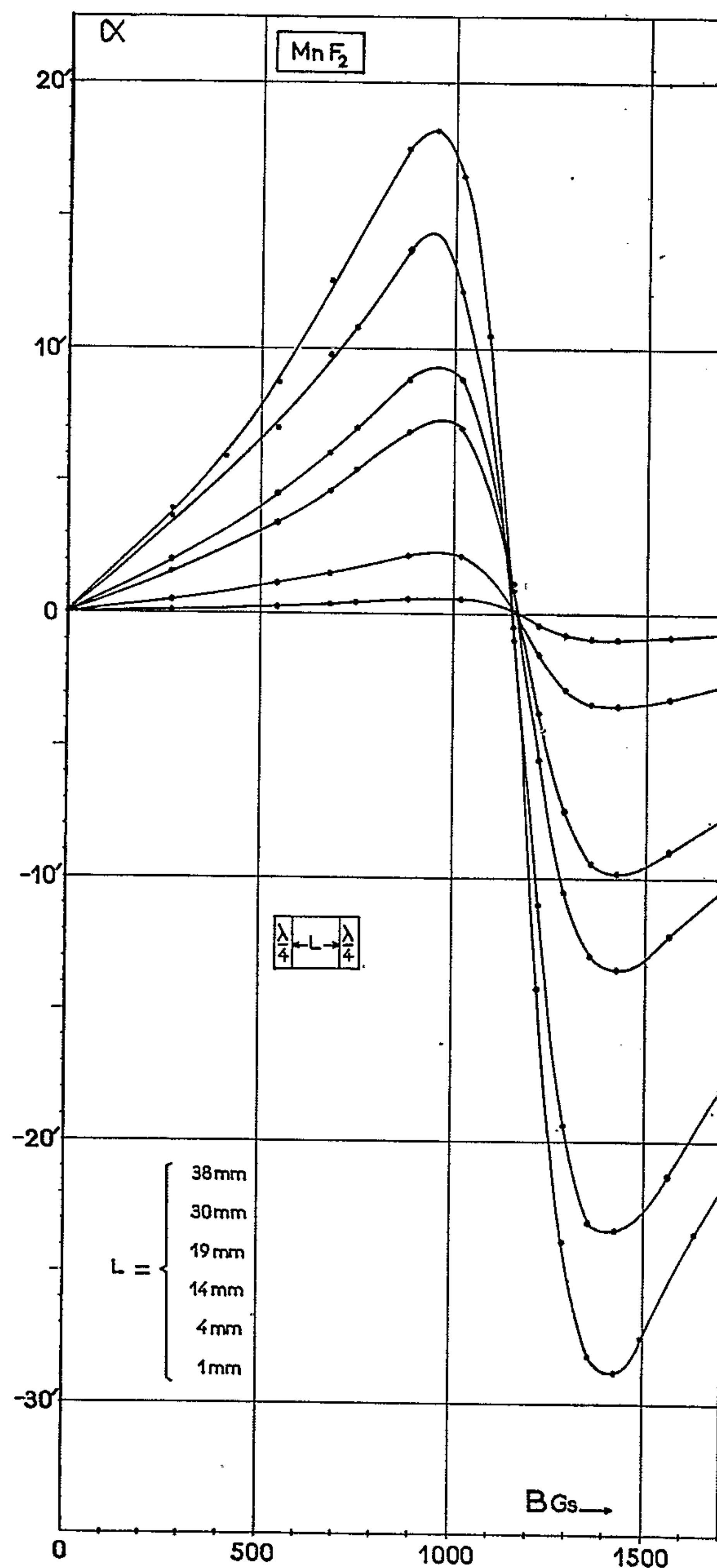
Varian donnent un g de 2,003 et une largeur à mi-hauteur du signal (lorentzien) égale à $263{,}5\sqrt{3} = 457$ Gs. Ainsi, anomalie rotatoire et absorption de résonance coïncident en position et largeur.



Graph. 1.

Il faut remarquer que les corrélations entre α et β sont toujours vérifiées quelles que soient, semble-t-il, les conditions d'adaptation. Au contraire, le centrage de l'anomalie sur le maximum du signal de R. P. E., comme c'est le cas ici, ne se vérifie avec précision que dans le cas d'une bonne adaptation.

Il en est de même de la proportionnalité des effets à la longueur des échantillons, qui n'est vérifiée que dans le cas d'une adaptation supprimant les réflexions internes. Le graphique 2 montre cette vérification pour des



Graph. 2.

cuves de longueur variable fermées, à densité de remplissage constante par les mêmes lames quart d'onde antireflets. La méthode employée était celle des « faibles effets ». La grandeur des anomalies est bien proportionnelle à la longueur (la vérification a été, en réalité, poursuivie jusqu'à la longueur de 54 mm). Leur forme (caractérisée par leur facteur de

déflexion) et leur position restent les mêmes. Cette affinité des courbes doit être considérée comme un critère de bonne adaptation, car l'expérience montre que des écarts très sensibles (en particulier de grandeurs et de facteurs de déflexion) peuvent être observés en cuves non adaptées.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) Y. SERVANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1455, 2991 et 5624.

(2) R. SARDOS, *Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 4 février 1965, p. 107.

(Centre d'Optique ultra-hertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Gironde.)

LUMINESCENCE. — *Préparation et propriétés luminescentes de niobates et tantalates* Mg-Li, *activés au manganèse.* Note (*) de Mme **Françoise Gaume-Mahn**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans certains sels de magnésium (germanate, fluorogermanate, silicate, arséniate) activés au manganèse, on observe, sous irradiation ultraviolette, une émission rouge caractérisée par la structure des bandes du manganèse

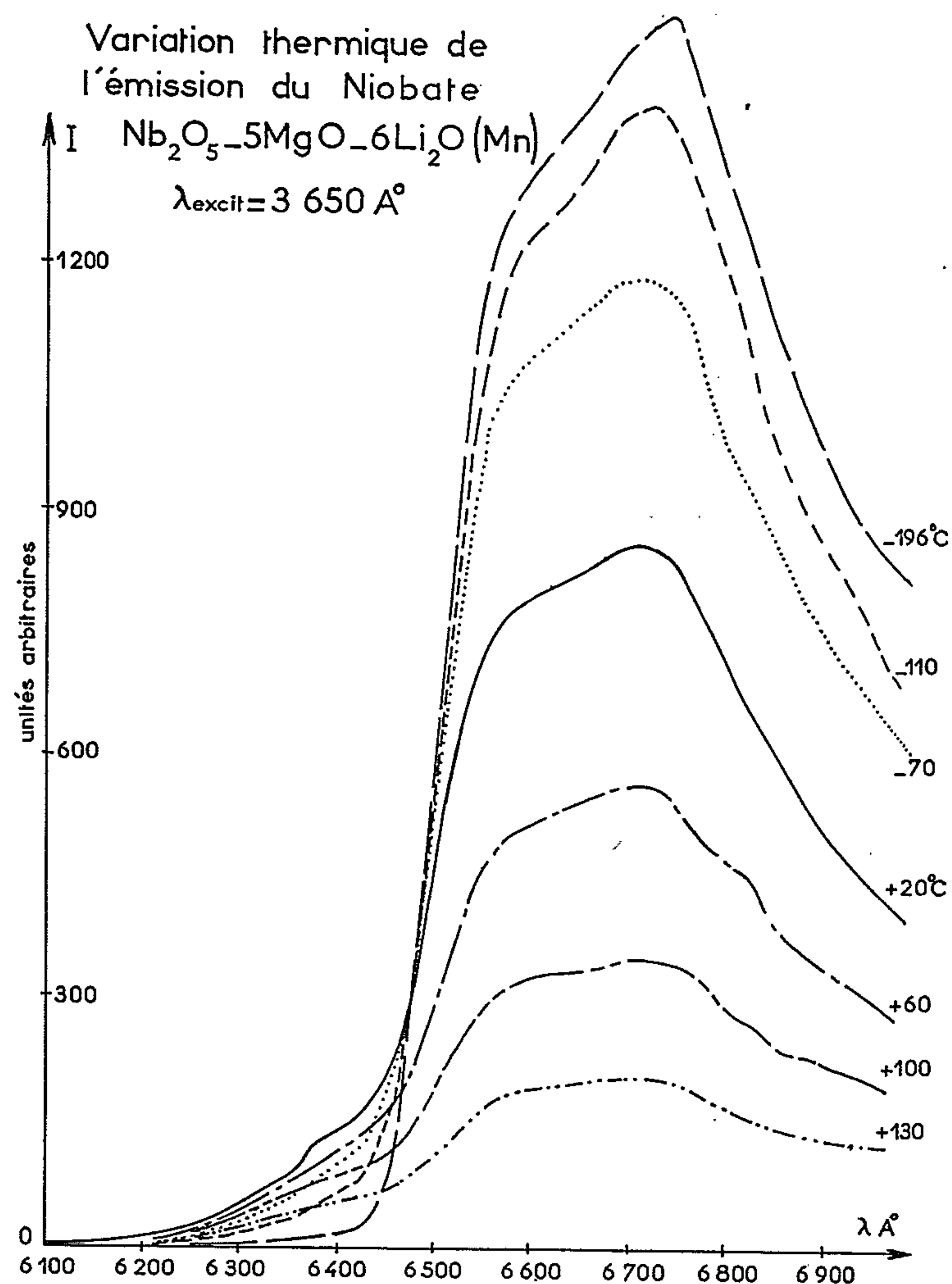


Fig. 1.

tétravalent. Kroger [1] a montré, de plus, que la valence 4 du manganèse est stabilisée par addition, à un sel de magnésium, d'un cation à valence moins élevé comme le lithium. C'est ainsi que, dans le spectre de l'émission rouge des arséniates [2] et des antimoniates [[3], [4]] mixtes Mg-Li activés au manganèse, on observe les bandes de l'ion Mn^{4+}.

Nous avons entrepris, dans ce travail, de préparer puis d'étudier d'autres composés ayant une émission analogue à celle des antimoniates, en remplaçant l'antimoine par le niobium ou le tantale. Toute une gamme de produits a été préparée en faisant varier systématiquement, pour les niobates, puis pour les tantalates, les teneurs en lithium, en magnésium, en manganèse et les conditions de calcination.

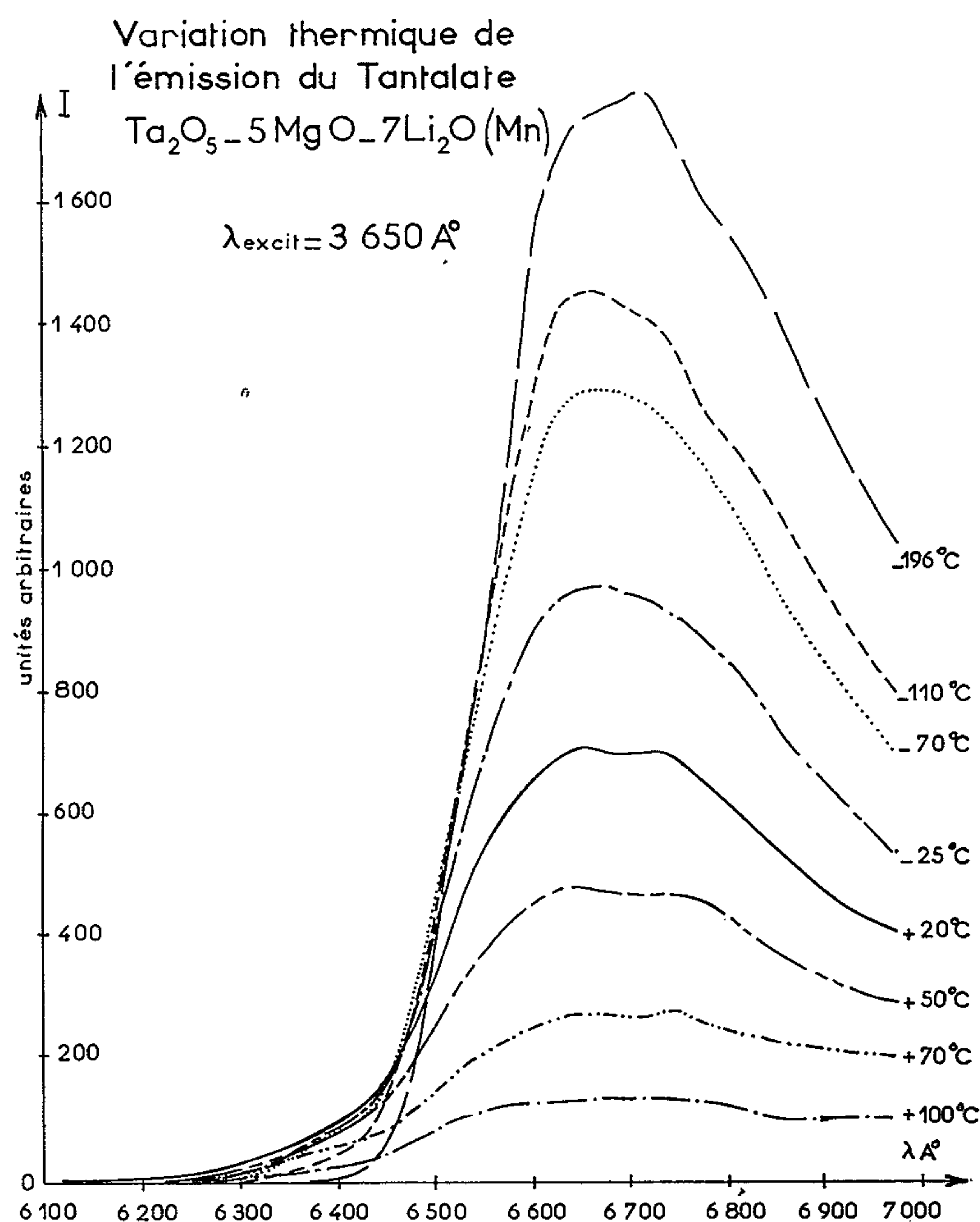


Fig. 2.

Les niobates les plus luminescents ont pour composition : Nb_2O_5-5MgO-6 à 7 Li_2O (0,8.10^{-3}Mn). On les obtient par chauffage rapide du mélange broyé et tamisé de l'oxyde Nb_2O_5 avec les carbonates $MgCO_3$, Li_2CO_3 et $MnCO_3$ en quantité calculée. Une calcination de 0,5 h à 1000°C et un refroidissement lent fournissent des substances bien lumineuses; l'agglomération préalable des produits de la réaction, sous forme de pastilles, augmente la luminescence; le recuit, par contre, la diminue.

Les propriétés optiques rappellent celles des antimoniates ([4]). Le spectre d'excitation présente un maximum vers 4 800 Å. Dans le spectre d'émission, sous excitation par la radiation $\lambda = 3\,650$ Å, on observe, à 20°C, un maximum important à 6 700 Å et deux autres bandes secondaires à 6 380 et 6 570 Å (*fig.* 1). L'étude en fonction de la température, entre — 196 et + 130°C, est représentée sur la figure 1; on voit que l'intensité de la

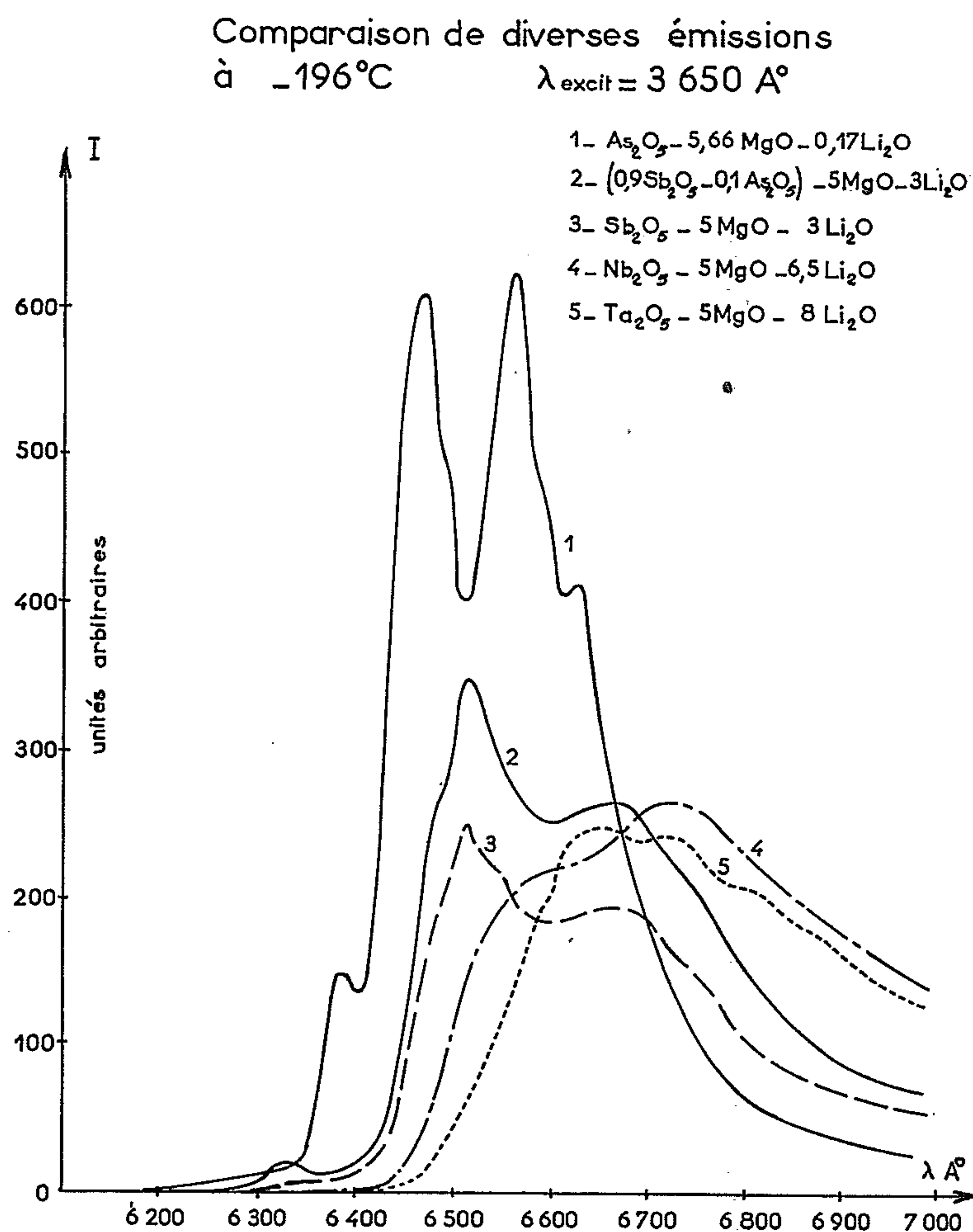


Fig. 3.

première bande, la plus faible, passe par un maximum vers 20°C, tandis que celle des deux autres diminue lorsque la température s'élève. La luminescence disparaît complètement aux environs de 200°C.

Les tantalates ont une émission un peu moins intense; les plus luminescents ont pour composition : Ta_2O_5-5MgO-7 à 8 Li_2O (10^{-3}Mn). Le mode de préparation est identique à celui des niobates. On observe, comme précédemment, plusieurs maximums : le premier est toujours à 6 380 Å, mais le deuxième et le troisième sont déplacés vers le rouge (6 650 et

6 715 Å; il apparaît, en outre, une quatrième bande vers 6 820 Å. La variation thermique de l'émission est représentée sur la figure 2. Comme pour les niobates, la loi de décroissance de l'intensité de chaque bande est différente pour la première et pour les autres. La luminescence de ces produits cesse à 150°C.

Dans ces composés, des essais de substitution du niobium ou du tantale par de petites quantités d'arsenic ont été effectués, mais ils ne donnent pas d'aussi bons résultats que dans le cas des antimoniates; la luminescence n'est pas ici exaltée par la présence de traces d'arsenic.

Si l'on compare le spectre de ces nouveaux produits à ceux des arséniates et des antimoniates Mg-Li précédemment étudiés, on constate :

1° que l'émission des niobates et des tantalates rappelle celle des arséniates et surtout celle des antimoniates;

2° qu'à 20°C, l'intensité de la luminescence diminue dans l'ordre arséniate, antimoniate substitué à l'arsenic, antimoniate, niobate et tantalate; celle de l'arséniate est nettement la plus intense. Il n'en est plus tout à fait de même à — 196°C (*fig.* 3) où le niobate et le tantalate ont une luminescence encore assez intense;

3° que les deux bandes principales d'émission sont de plus en plus déplacées vers les grandes longueurs d'onde dans l'ordre 1, 3, 4, 5 (*fig.* 3). Ce déplacement pourrait être dû à la présence de lithium, dont la proportion augmente nettement d'un composé à l'autre. En effet, le titanate Li_2TiO_3(Mn) (5), à forte teneur en lithium, présente plusieurs bandes de Mn^{4+}, dont le maximum principal est à 6 790 Å, c'est-à-dire encore plus décalé que celui du tantalate;

4° que la structure du spectre s'estompe peu à peu, les bandes s'élargissant notablement.

Il semble, *en conclusion*, que la luminescence rouge des nouveaux composés préparés soit encore due aux ions Mn^{4+}, mais que les transitions soient modifiées par suite d'une dissymétrie du champ cristallin au voisinage de l'activateur; nous avons observé, en effet, que les réseaux des niobates et des tantalates Mg-Li présentent peu d'éléments de symétrie.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) F. A. KRÖGER, *Naturwiss*, 29, 1956, p. 61-144.
(2) H. A. KLASENS, *Philips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 377-390.
(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4877.
(4) *Ann. Univ. Lyon*, 3e série, Section B, 14, 1964, p. 55.
(5) M. R. LORENTZ et J. S. PRENER, *J. Chem. Phys.*, 25, n° 5, 1950, p. 1013.

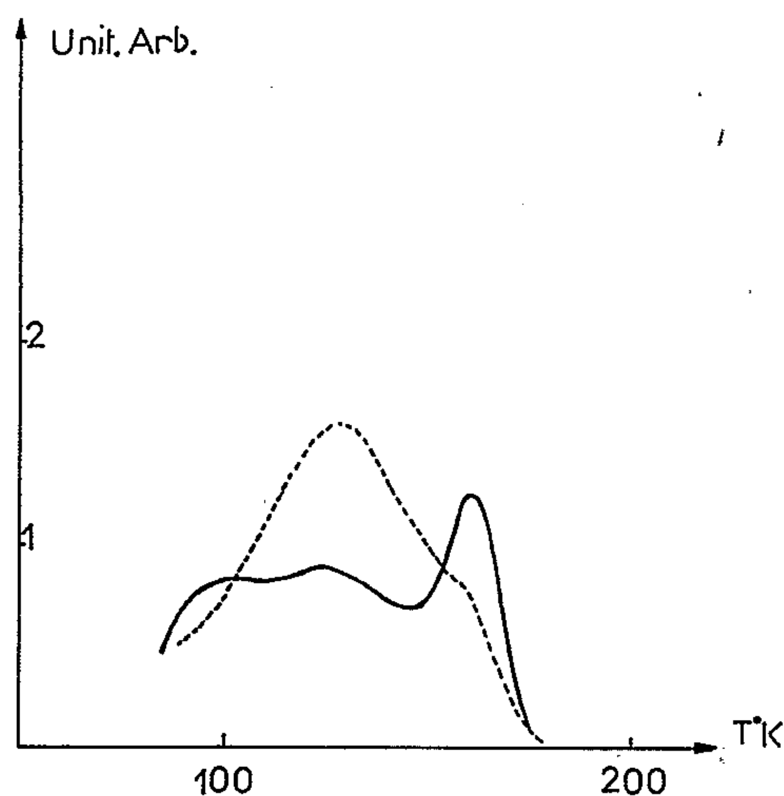
(*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'existence de trois bandes de thermoluminescence dans l'oxyde de zinc autoactivé.* Note (*) de

Mlle **Marie-Louise Blanchard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Trois bandes de thermoluminescence d'émission spectrale différente ont été mises en évidence sur l'oxyde de zinc traité thermiquement. Les profondeurs de pièges ont été déterminées.

Dans une Note précédente ([1]), la présence de plusieurs groupes de pièges a été mise en évidence à l'aide de mesures de thermoluminescence : si certains paraissaient en rapport avec la présence de l'impureté cuivre, d'autres, au contraire, semblaient liés au réseau de l'oxyde de zinc. La présente Note a pour but d'indiquer brièvement les premiers résultats obtenus au cours de l'étude des échantillons autoactivés, c'est-à-dire de ceux dont les propriétés sont essentiellement déterminées par les défauts d'origine thermique.



ZnO chauffé sous vide à 1000°C.
$v = 1°/mn.$
-- 6 000 Å; — 4 660 Å.

La plupart des mesures réalisées jusqu'ici sur les propriétés thermoluminescentes de l'oxyde de zinc avaient été effectuées en lumière globale. En 1961, Zelikhin et Paracheva ([2]) signalèrent la présence de trois bandes d'émission spectrale différente. Nous nous sommes proposés de confirmer ces résultats, et de les préciser en déterminant la profondeur des pièges responsables de l'émission thermoluminescente : ceci nous a été rendu possible, grâce à l'emploi d'un programme de températures à vitesse variable décrit par ailleurs ([3]). Afin de déterminer la classification spectrale des

bandes d'émission, nous avons utilisé des filtres interférentiels : le spectre de fluorescence, décrit pour l'oxyde de zinc ([4]), se compose de deux bandes se chevauchant (5100 et 6 000 Å); toutefois afin d'obtenir une meilleure séparation spectrale des pics de thermoluminescence, nous avons préféré utiliser des filtres transmettant à 6 010 et 4 660 Å.

On peut voir, sur la figure, les premiers résultats de ces investigations : trois maximums apparaissent en fonction de la température, le premier et le dernier émettent principalement dans la bande verte, le second principalement dans le jaune. Le diagramme Log β/T_M^2, $1/T_M$ ([5]) permet de connaître les valeurs de profondeur des pièges :

1 pic : $U = 0,11 \pm 0,015$ eV,
2 » : $U = 0,21 \pm 0,04$ eV,
3 » : $U = 0,55 \pm 0,20$ eV.

Diverses expériences ont été réalisées afin de relier l'apparition des bandes de thermoluminescence aux conditions physicochimiques de préparation. Les résultats de ces travaux seront exposés ultérieurement ([6]).

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) M. L. Blanchard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2995.
([2]) Y. M. Zelikhin et G. T. Paracheva, *Opt. Spektr.*, 1961, p. 554.
([3]) J. C. Beaudoin, *Diplôme d'études supérieures*, Rennes, 1963.
([4]) Y. M. Zelikhin et A. P. Zhukovskii, *Opt. Spektr.*, 11, 1961, p. 397.
([5]) J. Janin, G. Josseron, J. C. Souillat et G. Déjardin, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 84.
([6]) M. L. Blanchard (à paraître).

Faculté des Sciences,
Laboratoire d'électronique et de spectroscopie hertzienne,
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de l'absorption de couches très minces de sodium sous ultra-vide.* Note (*) de MM. **Robert Blanc**, **Roger Payan** et **René Rivoira**, présentée par M. Jean Laval.

On a mis au point une technique de préparation et d'étude, sous ultra-vide, de couches minces de sodium et l'on a montré la présence, dans la région visible du spectre, d'une bande d'absorption anormale.

1. Introduction. — Dans l'étude des propriétés optiques anormales des métaux pris en couches très minces, le sodium offre de grandes facilités, du point de vue théorique, du fait de sa structure électronique simple. Par ailleurs, les propriétés optiques du métal massif sont remarquables en ce que l'absorption totale dans la partie visible du spectre est très faible; l'absorption par transitions électroniques et celle due aux électrons libres étant nettement séparées. Malheureusement, le sodium est très oxydable et l'on ne peut réaliser et étudier des couches très minces de ce métal que sous ultra-vide.

2. Préparation des couches. — *a. Préparation du sodium.* — Un morceau de sodium, prélevé dans le cœur d'un lingot conservé sous du pétrole, est fondu sous vide dans une enceinte de verre dur ayant la forme

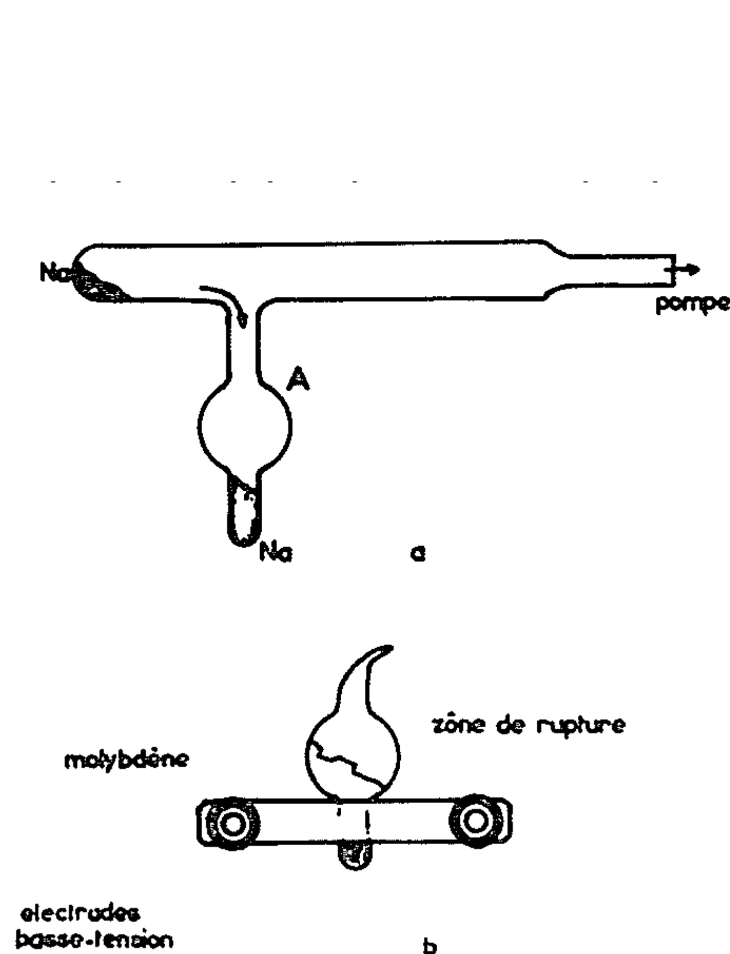


Fig. 1.

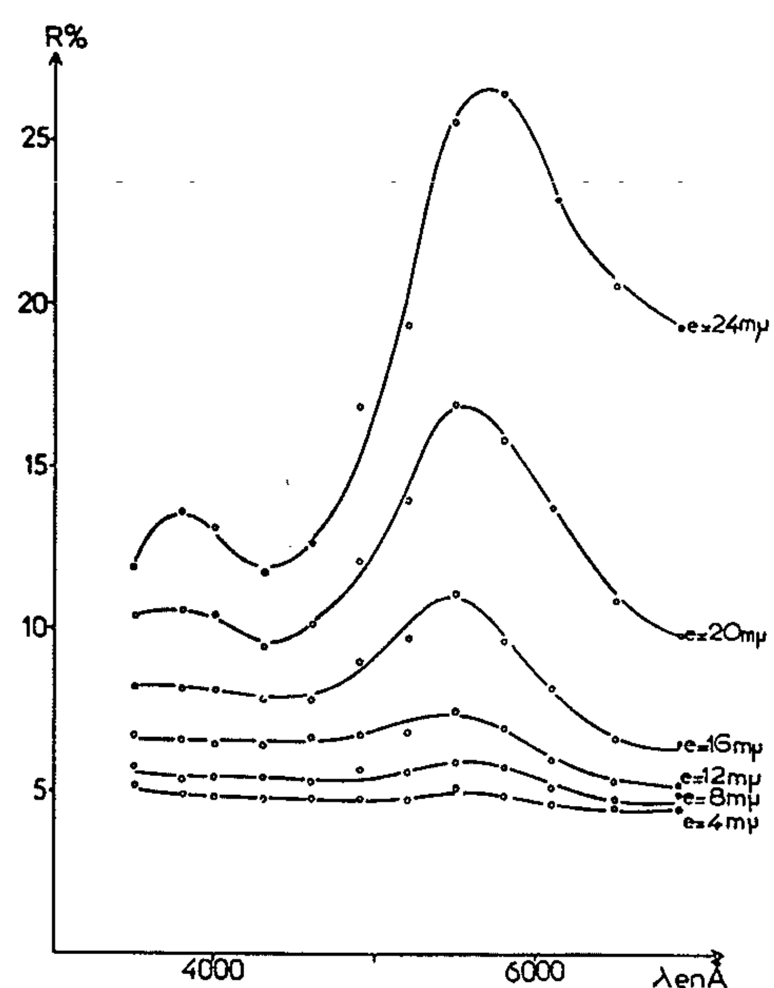


Fig. 2.

indiquée sur la figure 1 *a*. En faisant couler avec précautions le liquide, on parvient à ne faire pénétrer dans l'ampoule A que du sodium possédant parfaitement l'éclat métallique. L'ampoule est ensuite scellée sous vide;

le métal qu'elle contient peut rester ainsi indéfiniment à l'abri de toute oxydation.

b. Préparation des couches. — L'ampoule scellée est introduite dans une enceinte à ultravide précédemment décrite ([1]). Lorsque le vide est suffisamment élevé, l'ampoule est brisée, au niveau de sa partie renflée, au moyen d'un couperet manœuvré magnétiquement de l'extérieur (*fig.* 1 *b*). Quand la pression atteint 5.10^{-9} torr, le sodium est soigneusement dégazé. On procède alors à la projection, sur une lame légèrement prismatique

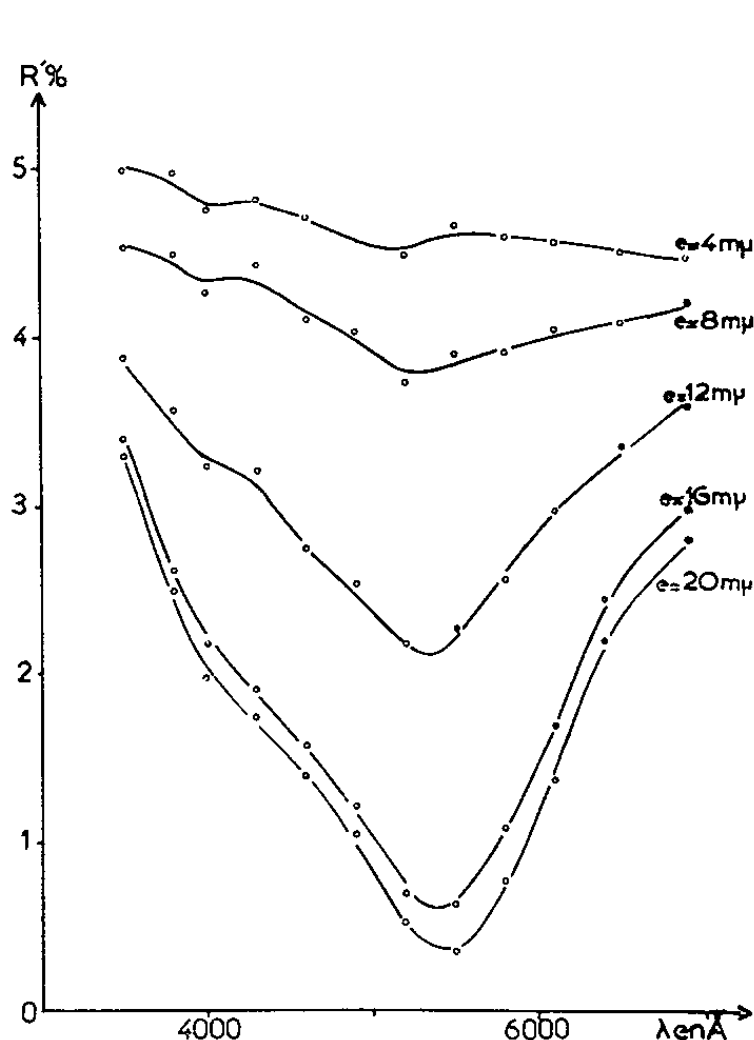


Fig. 3.

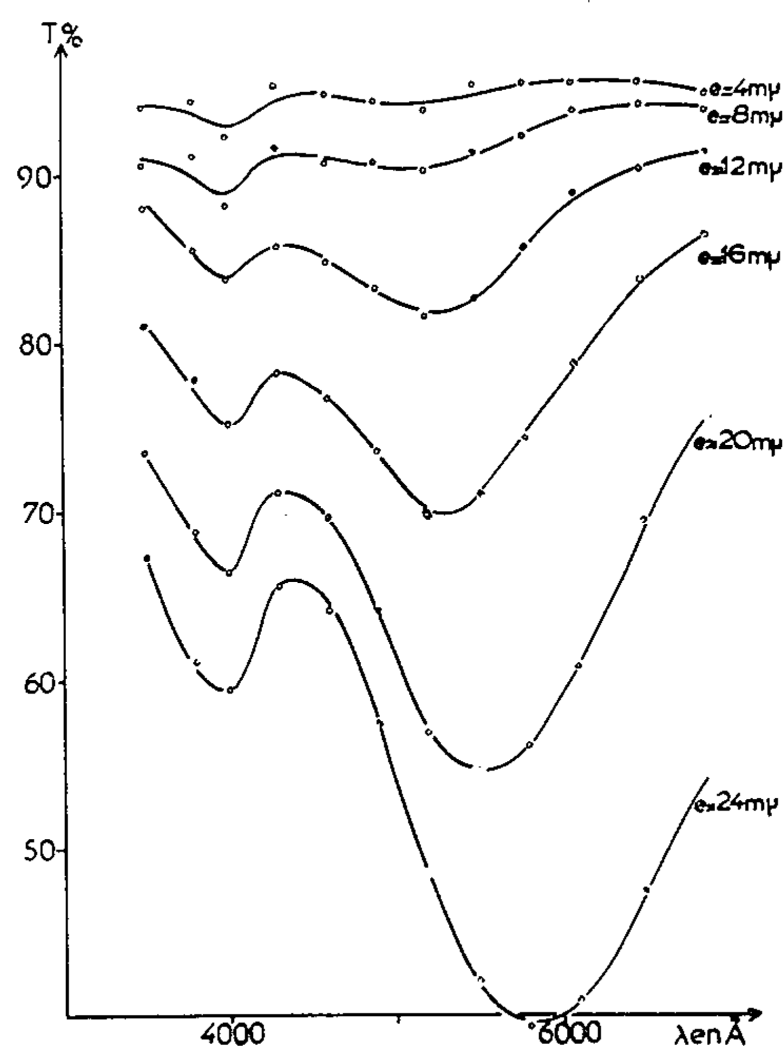


Fig. 4.

de quartz taillée perpendiculairement à l'axe. L'utilisation d'un disque, genre disque de Talbot, permet d'obtenir simultanément six couches dont les épaisseurs croissent sensiblement en progression arithmétique.

3. Étude des propriétés optiques des couches minces de sodium. — *a. Conditions de l'étude.* — Sous un vide, de l'ordre de 10^{-6} torr, le sodium en couches très minces s'oxyde rapidement. Même sous un vide de 5.10^{-9} torr, il subsiste une légère oxydation : le facteur de transmission augmente de 3 à 4 % environ en 1 h. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures optiques aussi rapidement que possible. Dans ces conditions, nos mesures sont probablement entachées d'erreur : nous estimons la précision à environ 5 %.

b. Résultats. — Nous avons mesuré, pour les six couches, les facteurs de réflexion R côté vide, R′ côté support et la transmission T. Les courbes donnant les variations de ces grandeurs, en fonction de la longueur d'onde, sont représentées sur les figures 2, 3 et 4.

La relation établie par Wolter [2] :

$$2\nu\chi\, d = \frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{n}{n-1}\,\frac{R-R'}{T},$$

où n est l'indice du quartz support, permet d'obtenir une quantité qui, dans un petit domaine de longueurs d'onde, est proportionnelle à l'absorption des couches.

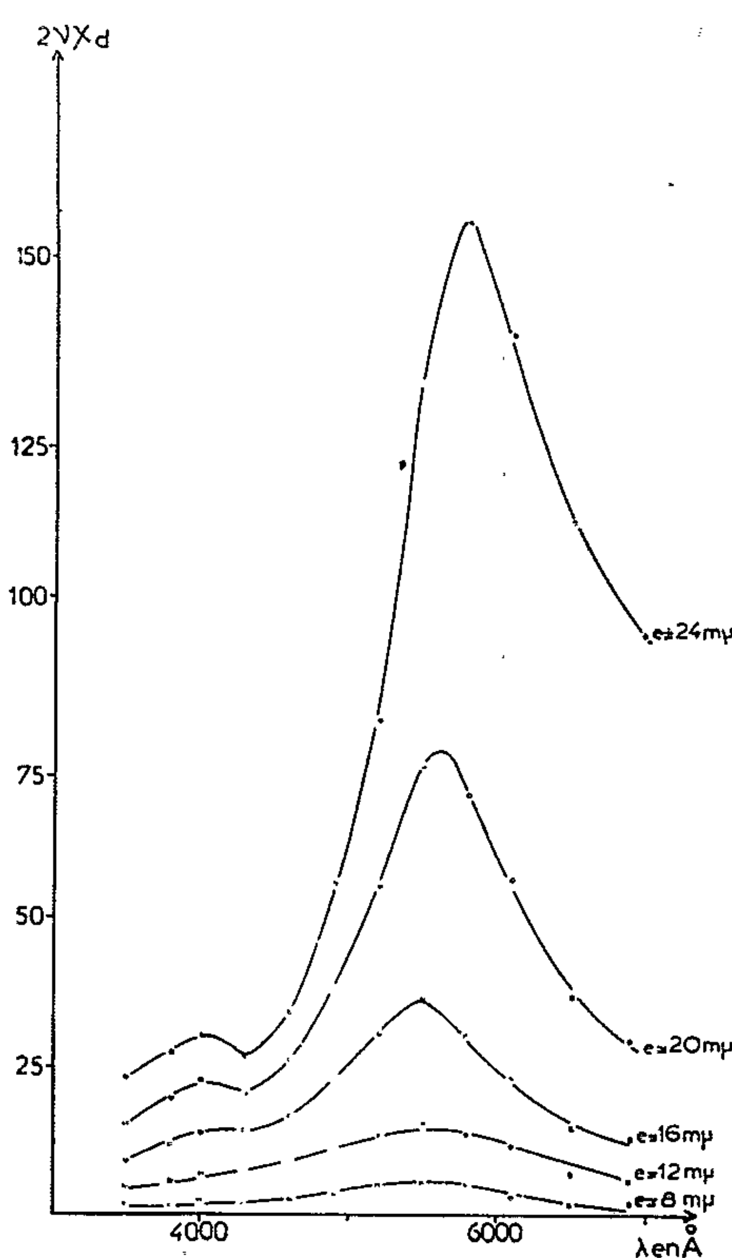


Fig. 5.

Cette relation ne peut être théoriquement utilisée que pour des couches dont l'épaisseur massique n'excède pas 10 mμ. Elle donne cependant, pour des couches un peu plus épaisses, des indications intéressantes. Nous représentons, sur la figure 5, les variations de $2\nu\chi\, d$ en fonction de la longueur d'onde (les épaisseurs massiques indiquées, déterminées par pesée, sont très approximatives et entachées d'erreur par excès). L'absorption passe, vers 5 500 Å, par des maximums très marqués, dont l'abscisse se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches augmente. La bande d'absorption ainsi mise en évidence est très vraisemblablement du type anormal puisque dans la région spectrale où elle apparaît l'absorption $2\nu\chi$ du métal massif est sensiblement constante [3].

On peut comparer ces résultats à ceux obtenus pour l'argent par G. Rasigni [4]. On constate une grande analogie entre les deux métaux

pris en couches minces. Pour ces deux éléments, en effet, la bande d'absorption anormale se produit dans une région spectrale située pour le métal massif entre les régions nettement séparées d'absorption par transition électronique et par électrons libres. Il semble qu'on peut conclure, dans les deux cas, à une absorption anormale due à la granularité des couches.

4. Conclusion. — L'étude des variations du produit $2\nu\chi\, d$ pour les couches minces de sodium met en évidence une bande d'absorption anormale située dans la partic visible du spectre. La préparation et l'étude de telles couches sous un vide statique très poussé, à partir de sodium aussi pur que possible, devrait nous permettre prochainement de préciser ce phénomène.

(*) Séance du 3 mai 1965.

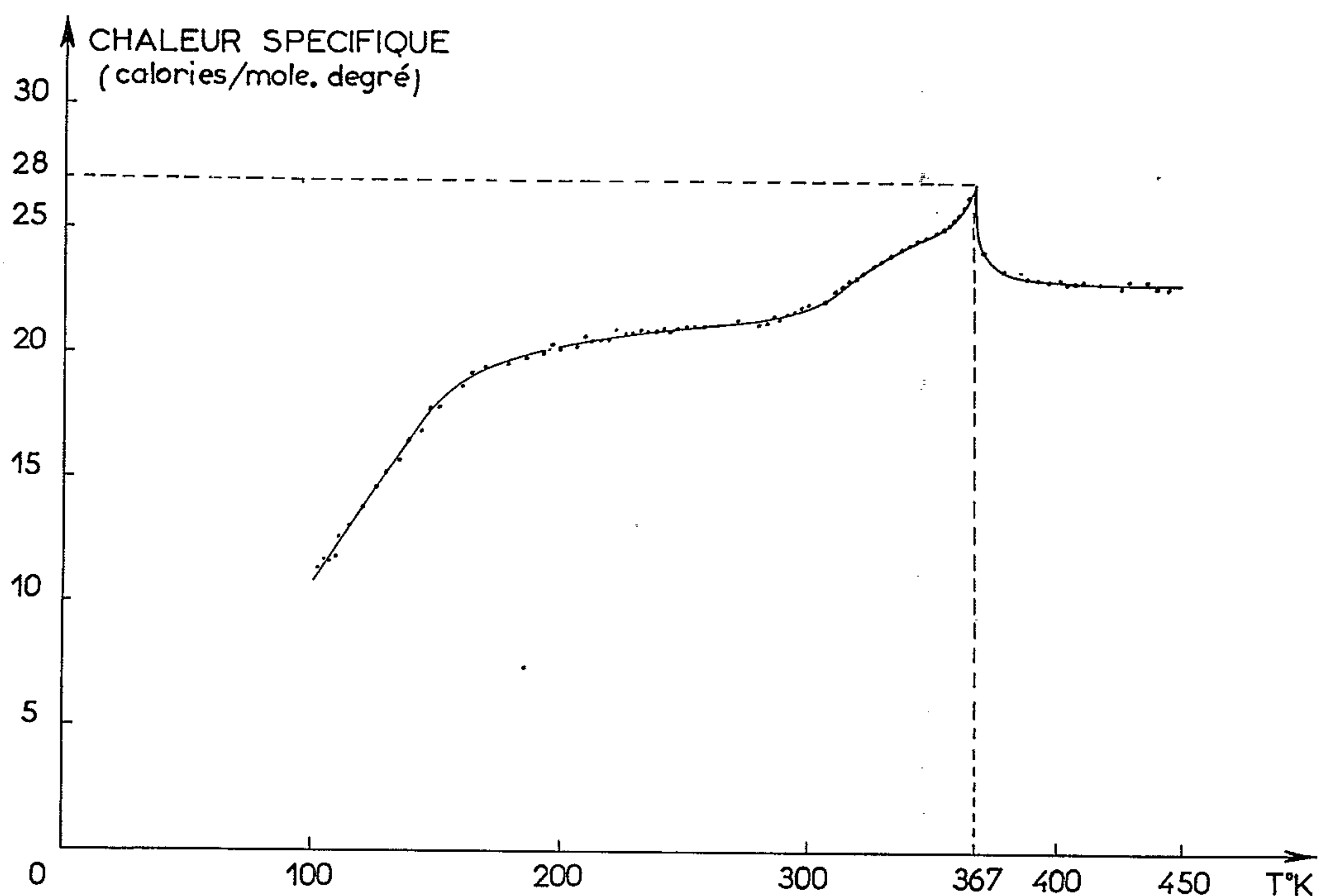
(1) R. Blanc et R. Rivoira, *Revue d'Optique* (sous presse).
(2) H. Wolter, *Z. Physik*, 113, 1939, p. 547.
(3) B. Heitel, *Die optischen Eigenschaffen des Alkalimetalls Natrium*, p. 38.
(4) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 881.

(*Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille*, 3e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'anomalie de la chaleur spécifique du fluorure ferrique* FeF_3. Note (*) de MM. **Henri Bizette**, **Robert Mainard** et **Jean Picard**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du spectre de diffraction neutronique effectuée par Wollan, Child, Koehler et Wilkinson ([1]) ayant montré que le composé FeF_3 présente une transition antiferromagnétique au voisinage de 394°K, il nous a semblé utile de déterminer l'anomalie de chaleur spécifique correspondante.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure.



La courbe $C_p(T)$ présente un « pic » à la température de 367°K.

Le fluorure ferrique a été préparé par action de l'acide fluorhydrique anhydre sur $FeCl_3$. La réaction commence à froid; mais pour qu'elle soit complète et que le produit obtenu soit bien cristallisé, la température a été élevée progressivement jusqu'à 900°C.

(*) Séance du 17 mai 1965.
([1]) *Phys. Rev.*, 112, n° 4, 1958, p. 1132.

(*Institut de Physique*, 2, *rue de la Craffe, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Rôle de la valeur absolue de la concentration dans l'expression de la vitesse de croissance d'un cristal dans les cas de croissance régulière.* Note (*) de M. **Roland Itti**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans cette étude nous avons essayé de relier la vitesse de croissance d'un cristal aux variations de concentration de la solution, les causes de la croissance n'étant pas précisées en raison de leur complexité.

La théorie de la diffusion de Fick donne la quantité de matière qui atteint la face d'un cristal par unité de surface et de temps en fonction de la dérivée normale de la concentration au voisinage immédiat de cette face :

$$\frac{dm}{dt} = 2\mathrm{D}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 \mathrm{S},$$

m, masse de soluté; t, temps; D, coefficient de diffusion; c, concentration; x, distance normalement à la face; S, unité de surface.

Le coefficient 2 intervient si l'on admet qu'une face cristalline est une « paroi collante », c'est-à-dire une surface sur laquelle la concentration demeure constante au cours du temps ([1]).

On en déduit une relation pour la vitesse de croissance du cristal, ρ étant sa masse spécifique :

$$\mathrm{V} = \frac{2\mathrm{D}}{\rho}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \qquad (1)$$

Nous avons essayé de vérifier expérimentalement cette relation par des mesures au microscope interférentiel qui donne les courbes d'égale concentration autour du cristal et permet ainsi de calculer la dérivée normale à la face de la concentration. En vue d'expliquer le désaccord entre cette théorie et l'expérience qu'on observe dans un certain nombre de cas, nous avons été amené à distinguer quatre groupes de corps. Pour le premier, la donnée de la dérivée normale de la concentration est suffisante pour calculer la vitesse de croissance. Pour les trois autres, il faut en plus connaître la valeur absolue de la concentration au voisinage de la face.

1. *Les corps anhydres de solubilité moyenne.* — C'est le seul cas où l'expression (1) s'applique de façon satisfaisante. Elle a été vérifiée pour le chlorate de sodium et le phosphate acide de potassium.

2. *Les corps anhydres fortement solubles.* — Ce sont des corps organiques à bas point de fusion pour lesquels la croissance se fait pratiquement à partir d'un bain fondu, le solvant pouvant être considéré comme une impureté qu'il suffit d'éliminer pour qu'il y ait cristallisation.

Ceci peut être exprimé de façon équivalente en admettant que la quantité de matière cristallisée est la somme de la quantité apportée par diffusion

et de celle qui se trouve sur place dans la solution à l'intérieur de la zone balayée par le front de cristallisation. La concentration au voisinage immédiat de la face, c_0, doit donc intervenir :

$$(2) \qquad V\rho = 2D\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 + Vc_0, \qquad \text{d'où} \qquad V = \frac{2D}{\rho}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 \frac{\rho}{\rho - c_0}.$$

Cette expression a été vérifiée pour le salol en solution dans le dioxanne et la résorcine en solution dans l'eau.

3. *Les corps hydratés de solubilité moyenne.* — Les ions qui diffusent sont solvatés et perdent leur eau au moment de leur incorporation au cristal si celui-ci n'est pas hydraté. Ils sortent en quelque sorte hors de la solution et la face repousse alors l'ensemble de la solution au devant d'elle au cours de son déplacement. Si, par contre, le cristal est hydraté, en plus du phénomène précédent qui concerne le soluté, une partie de l'eau entre dans la composition du cristal et la face ne repousse plus la solution au devant d'elle mais gagne sur elle et va à la rencontre du soluté qui diffuse, avec une vitesse égale au rapport de la quantité d'eau fixée par unité de surface et de temps et de la concentration en eau au voisinage de la face. La quantité de soluté contenue dans la couche de solution correspondant à l'eau nécessaire à la cristallisation se solidifiera sur place et le reste devra arriver par diffusion. A cette diffusion correspond une certaine dérivée normale de la concentration théorique et une vitesse théorique des particules en solution. Comme la face va à leur rencontre, la vitesse réelle des particules devra être moindre de même que la dérivée normale correspondante.

La théorie de la diffusion de Nernst [2] donne une approximation de la vitesse des particules soumises à l'action d'une chute de concentration, dans l'hypothèse très simplifiée de particules se déplaçant en ligne droite avec une certaine vitesse δ :

$$\delta = \frac{D}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0.$$

Il est ainsi possible de calculer la dérivée normale de la concentration correspondant à une vitesse de croissance V, soit :

δ_r, vitesse réelle des particules;

δ_{th}, vitesse théorique des particules;

V_{eau}, vitesse correspondant à l'incorporation de l'eau;

c_{eau}, concentration en eau;

V_d, vitesse correspondant à la diffusion;

V_p, vitesse correspondant à la croissance sur place du soluté contenu dans la couche de solution qui fournit l'eau de cristallisation;

M, masse molaire du corps anhydre;

m, masse molaire de l'eau de cristallisation.

D'où

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 = \frac{c_0}{D}\delta_r = \frac{c_0}{D}(\delta_{th} - V_{eau}) = \frac{c_0}{D}\left[\frac{D}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_{th} - V_{eau}\right]$$
$$= \frac{c_0}{D}\left[\frac{\rho V_d}{2c_0} - V_{eau}\right] = \frac{c_0}{D}\left[\frac{\rho V - \rho V_p}{2c_0} - V_{eau}\right]$$
$$= \frac{c_0}{D}\left[\frac{\rho V - V_{eau} c_0}{2c_0} - V_{eau}\right] = \frac{c_0}{D}\left[\frac{1}{2c_0}\left(\frac{\rho V - \rho V m c_0}{(M+m)c_{eau}}\right) - \frac{\rho V m}{(M+m)c_{eau}}\right]$$

et finalement on a pour la vitesse en fonction du gradient de concentration

$$(3) \qquad V = \frac{2D}{\rho}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 \frac{(M+m)c_{eau}}{(M+m)c_{eau} - 3mc_0}.$$

Cette relation a été vérifiée pour l'alun d'ammonium.

4. *Les corps hydratés fortement solubles.* — De même que pour les corps fortement solubles non hydratés, la quantité de matière qui se trouve sur place intervient et il suffit d'éliminer l'excès de solvant. Mais ici une partie de ce solvant reste, provoquant un avancement plus rapide du front de cristallisation de telle sorte que les particules du solvant qui diffusent sont obligées de le faire avec une vitesse qui est la somme de celle qu'elles auraient si le corps n'était pas hydraté et de la vitesse correspondant à l'eau de cristallisation.

On a alors

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 = \frac{c_0}{D}\delta_r = \frac{c_0}{D}(\delta_{th} + V_{eau}) = \frac{c_0}{D}\left[\frac{D}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_{th} + V_{eau}\right]$$
$$= \frac{c_0}{D}\left[\frac{\rho V_d}{2c_0} + V_{eau}\right] = \frac{c_0}{D}\left[\frac{\rho V - c_0 V}{2c_0} + \frac{c_0 V m}{(M+m)c_{eau}}\right],$$

soit

$$(4) \qquad V = \frac{2D}{\rho}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 \frac{\rho(M+m)c_{eau}}{(M+m)c_{eau}(\rho - c_0) + 2c_0^2 m}.$$

Cette relation a été vérifiée pour le thiosulfate de sodium.

Il résulte de cette étude que pour étudier la vitesse de croissance d'une face cristalline, il ne suffit pas de connaître la sursaturation de la solution ainsi que la dérivée normale de la concentration au voisinage de la face, mais également la valeur absolue de la concentration qui joue, dans certains cas, un rôle important.

(*) Séance du 17 mai 1965.

[1] S. Goldsztaub et M. Quivy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 970.

[2] J. Eggert et L. Hock, *Traité de Chimie physique*, Paris, 1944.

(*Laboratoire de Minéralogie,*
1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.)

SEMI-CONDUCTEURS — *Détermination de la dimension moyenne des amas de défauts dans le germanium irradié par des neutrons rapides à 80°K.* Note (*) de M. **Nguyen Van Dong**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons mesuré les variations de la conductivité thermique du germanium bombardé à 80°K par les neutrons rapides. En utilisant la formule de Callaway, nous avons établi que les variations de la conductivité thermique sont reliées à la dimension moyenne des amas et à leur concentration par une expression simple. A partir des résultats expérimentaux, le rayon moyen des amas de défauts est trouvé égal à 60 Å environ.

Introduction. — Jusqu'à présent, l'étude des amas de défauts créés dans le germanium par des neutrons rapides a été effectuée en utilisant les mesures de la mobilité de Hall [(1), (2), (3)], conformément à un modèle électronique proposé par Gossick (4) et Crawford (5). Le rayon moyen des amas de défauts ainsi trouvé se situe entre 50 et 100 Å.

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode de mesure pour évaluer la dimension moyenne de ces amas. Cette méthode est basée sur les mesures de la conductivité thermique de l'échantillon durant le bombardement. Des expériences analogues ont été effectuées récemment par Vook (6) en irradiant des cristaux de GaAs et de InSb par des électrons de 2 MeV. Dans un travail publié précédemment (7), nous avons montré que la diminution relative de la conductivité thermique du germanium mesurée entre 16 et 100°K, est due principalement à des amas de défauts introduits par les neutrons rapides.

Relation entre la conductivité thermique de réseau et le rayon moyen des amas de défauts. — D'après Callaway (8), la conductivité thermique du germanium pour $T \geqq 40°K$ est donnée par l'expression suivante qui est en bon accord avec l'expérience :

$$\chi = \frac{k}{4\pi c T^{\frac{3}{2}} (AB)^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \frac{\left(\frac{cA}{L}\right)^{\frac{1}{2}}}{BT^3} \right]. \tag{1}$$

Dans cette relation, k désigne la constante de Boltzmann, c la vitesse du son, A une constante dépendant de la concentration des défauts ponctuels, B une constante caractérisant les processus « umklapp » et normal, L la longueur de Casimir égale approximativement à la dimension transversale moyenne de l'échantillon.

Pour le germanium normal, la constante A est déterminée par l'effet isotopique. Klemens (9) a montré que A est donné par la formule

$$A = \frac{a^3}{4\pi c^3} \Gamma, \tag{2}$$

dans laquelle a^3 est le volume atomique, c la vitesse du son, Γ un facteur caractéristique des fluctuations de masse entre isotopes. En prenant $\Gamma = 5{,}8.10^{-4}$ ([10]), nous obtenons $A = 2.10^{-44} s^3$. La valeur de B est prise égale à $2{,}8.10^{-23} \deg^{-3}$ ([10]).

Dans le cas de notre expérience, $T = 80°K$, $L \simeq 0{,}3$ cm, le terme $[(cA/L)^{1/2}]/(BT^3)$ est négligeable devant l'unité. Dans ces conditions, la valeur initiale de la conductivité thermique est pratiquement égale à $[k/4\pi c T^{3/2}(AB)^{1/2}]$. Si la majorité des défauts sont groupés en amas, A n'est guère affecté, mais L décroît rapidement et pour des doses de neutrons suffisamment élevées, il devient très petit.

En posant $[k/4\pi c T^{3/2}(AB)^{1/2}] = \chi_0$, nous pouvons écrire l'expression de la conductivité thermique durant le bombardement sous la forme

$$\left(1 - \frac{\chi}{\chi_0}\right)^2 = \frac{cA}{B^2 T^6} \frac{1}{L}. \tag{3}$$

En supposant que la section efficace de dispersion des phonons de grande longueur d'onde est égale à la section géométrique d'un amas de défauts, nous obtenons la formule finale

$$\left(1 - \frac{\chi}{\chi_0}\right)^2 = \frac{cA}{B^2 T^6} \pi R^2 N, \tag{4}$$

dans laquelle R désigne le rayon moyen des amas, N leur concentration. N est lié au flux intégré Φ par la relation :

$$N = \sigma_s n_a \Phi,$$

σ_s étant la section efficace de dispersion des neutrons, n_a le nombre des atomes par centimètre cube. Pour le germanium $\sigma_s n_a = 0{,}12$ cm^{-1}.

Résultats expérimentaux et discussion. — L'échantillon du germanium étudié se présente sous la forme d'un bâtonnet de dimensions $12 \times 3 \times 3{,}3$ mm. Il était de type N avant irradiation et sa résistivité électrique était égale à 10 Ω.cm à la température ambiante. La conductivité thermique était mesurée en adoptant la méthode absolue du flux longitudinal. Deux thermocouples chromel-alumel étaient fixés sur le cristal dans deux petits trous. Une chaufferette électrique alimentée par un générateur de courant stabilisé permettait d'obtenir un gradient thermique dans l'échantillon.

Les contacts thermiques entre l'échantillon et la source thermique d'une part et le puits de chaleur d'autre part étaient réalisés à l'aide de rondelles d'indium. Tous ces éléments étaient montés dans une capsule en aluminium sous vide primaire. Un blindage en cadmium permettait de réduire le flux des neutrons thermiques dans une grande proportion. Le bombardement était effectué au réacteur Triton (Fontenay-aux-Roses) dans une boucle à azote liquide. Le flux des neutrons rapides était de $4{,}5.10^{11}$ cm^2/s et leur énergie moyenne était d'environ 0,7 MeV.

La figure ci-dessous représente les variations du terme $[1-(\chi/\chi_0)]^2$ au cours de l'irradiation à 80°K. On remarque que pour des flux intégrés inférieurs à $5.10^{16}\,n/\text{cm}^2$, les variations de ce terme sont presque linéaires, ce qui est, en première approximation, en bon accord avec la relation (4). La pente de la courbe nous permet de déterminer le rayon moyen des amas de défauts :

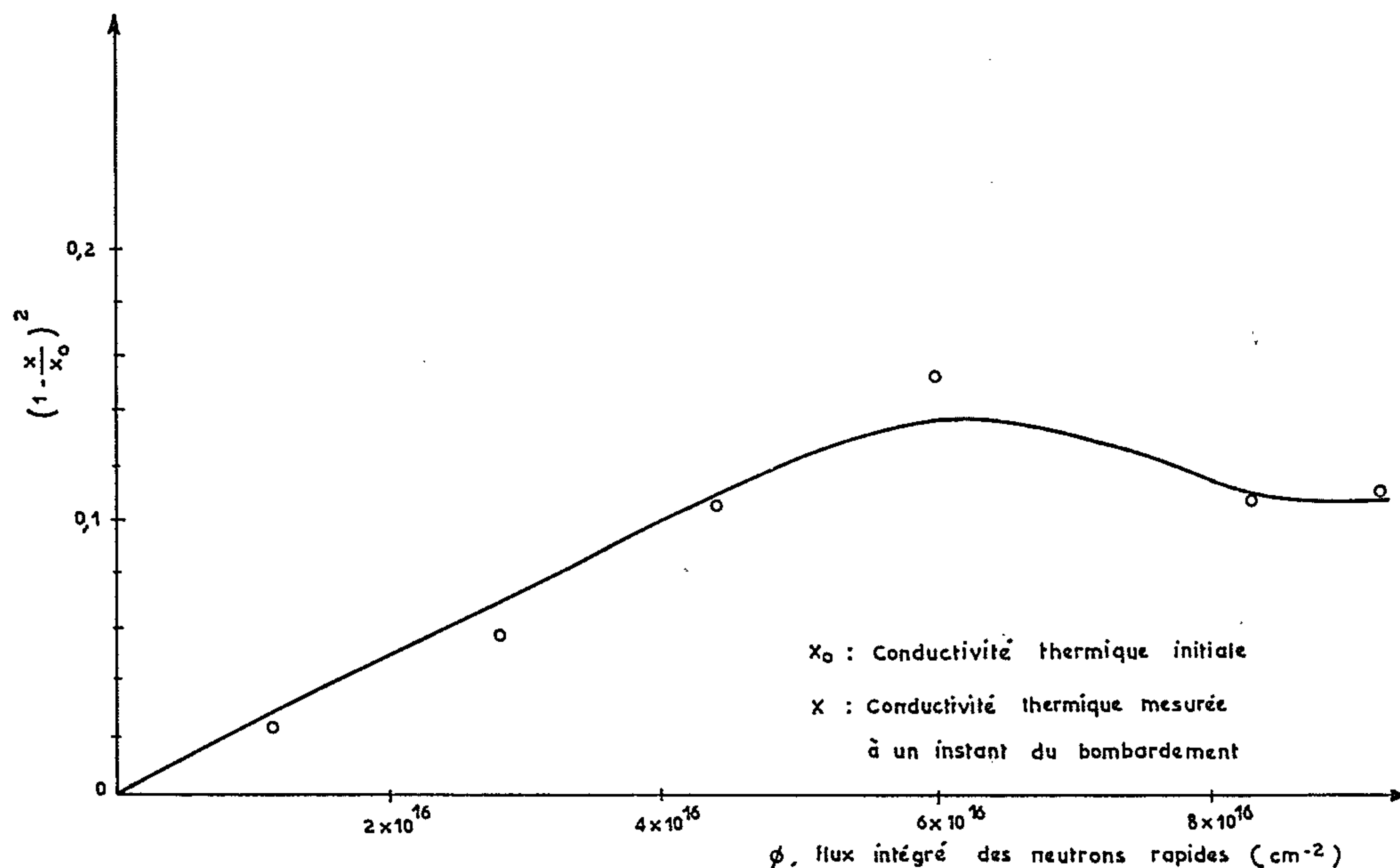
$$\frac{d\left(1-\frac{\chi}{\chi_0}\right)^2}{d\Phi}\frac{1}{\sigma_s n_a}=\frac{cA}{B^2T^6}\pi R^2,$$

avec

$$\sigma_s n_a = 0,12\ \text{cm}^{-1},\qquad \frac{cA}{B^2T^6}=2,3.10^{-5}\,\text{cm}.$$

Nous obtenons

$$R \simeq 60\ \text{Å}.$$



Variation du terme $(1-\frac{x}{x_0})^2$ au cours du bombardement du germanium par des neutrons rapides à 80°K

A partir des doses supérieures à $6.10^{16}\,n/\text{cm}^2$, nous notons une légère remontée de la conductivité thermique qui tend à rester constante vers la fin du bombardement. Ce comportement très significatif semble indiquer un début de saturation des amas de défauts dans le volume du cristal. Les nouveaux chocs qui se produisent à l'intérieur des amas dans lesquels l'énergie des atomes primaires est dissipée sous forme de la chaleur, donneraient lieu à une sorte de guérison en transformant un certain nombre des amas en petits groupes de défauts. Cependant, la dose des neutrons rapides nécessaire pour produire la saturation des amas, doit être d'un ordre de grandeur supérieure à la valeur observée dans notre expérience. De nouvelles expériences de bombardement sont envisagées pour jeter plus de lumière sur ce comportement.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) H. J. Stein, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 309.

(2) Nguyen van Dong, L. Koch et Nguyen Dinh Tuong, *Trans. Faraday Soc.*, n° 467, vol. 57, part 11, 1961, p. 1968.

(3) W. H. Closser, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p.

(4) B. R. Gossick, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1214.

(5) J. H. Crawford, Jr. et J. W. Cleland, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1204.

(6) F. L. Vook, *International Conference on the Physics of semiconductors* (*Radiation damage in semiconductors*) Paris-Royaumont, 1964.

(7) Nguyen van Dong, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1091.

(8) J. Callaway, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1046.

(9) P. G. Klemens, *Solid State Physics*, 7, 1958, Academic Press, Inc., New York.

(10) G. T. Seaborg et I. Perlmann, *Rev. Modern Phys.*, 20, 1948, p. 585.

(*Service de Documentation, C. E. N. S.,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des tensions interfaciales graphite-sel fondu lors du processus anodique sur électrode de graphite dans les chlorures fondus.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fondanaiche** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

L'influence des tensions interfaciales graphite-sel fondu a été étudiée en comparant les dépolarisations obtenues sur une électrode de graphite avec NaCl-KCl et $CaCl_2$. Ce dernier chlorure ne mouillant pas le graphite, donne lieu à un courant résiduel plus important qui est dû à une plus faible surface d'échange électrode-électrolyte. On observe aussi, avec $CaCl_2$, une rétention plus importante du chlore sur le graphite et ceci a une influence directe sur la valeur de la dépolarisation.

Le courant résiduel observé sur les courbes de polarisation du graphite dans les chlorures des métaux alcalins peut s'expliquer par un équilibre d'adsorption-désorption ([1]). Les remarques suivantes peuvent être faites à propos de ce schéma :

1° La quantité de chlore adsorbée pour une densité de courant donnée, n'est connue que par rapport à la quantité de chlore adsorbée à la saturation, cette dernière quantité étant pour l'instant inconnue [la méthode utilisée par Murgulescu ([2]) pour la déterminer n'est pas directement applicable ici : la solubilité importante des métaux alcalins dans leurs chlorures ne permet pas l'utilisation de ces métaux comme cathode].

2° La densité de courant n'est assimilable à une pression qu'à un facteur près qui dépend en particulier de la température : plus la température augmente, plus la proportion des particules adhérant à la surface non recouverte du graphite (ou encore le nombre des chocs efficaces sur cette surface) est faible. Ceci explique les densités de courant croissantes avec la température à partir desquelles on atteint la saturation pour un graphite et un chlorure donnés. Il est aisé de montrer que l'introduction d'un terme correctif pour traduire l'influence de la température maintient la relation linéaire entre I/(Cl) et I.

En outre, la densité de courant a été calculée à partir de la surface géométrique du graphite immergée dans l'électrolyte. Or, la surface d'échange dépend des tensions interfaciales graphite-sel fondu.

Compte tenu de ces remarques, nous pouvons interpréter l'influence du chlorure fondu sur la dépolarisation pour une même température et pour un même graphite. Nous comparerons l'eutectique NaCl-KCl et le chlorure de calcium; leurs tensions superficielles sont très différentes : respectivement 105 et 145,6 dyne.cm^{-1} à 800°C [([3]), ([4])].

La courbe 1 de la figure 1 montre que le courant résiduel est notablement plus important avec $CaCl_2$. La linéarité entre I/(Cl) et I est bien observée avec $CaCl_2$ (*fig.* 2).

Pour une densité de courant I donnée (calculée à partir de la surface géométrique du graphite), c'est-à-dire pour une même « pression » de chlore, la surface d'échange graphite-électrolyte est plus petite avec $CaCl_2$ qu'avec NaCl-KCl; donc, avant la saturation du graphite, la quantité absolue du chlore adsorbé est plus petite avec $CaCl_2$; or, à la saturation, cette même quantité est identique pour les deux chlorures, elle ne dépend que de l'équilibre graphite-chlore avec $P_{Cl_2} = 1$ atm. Ainsi, pour une

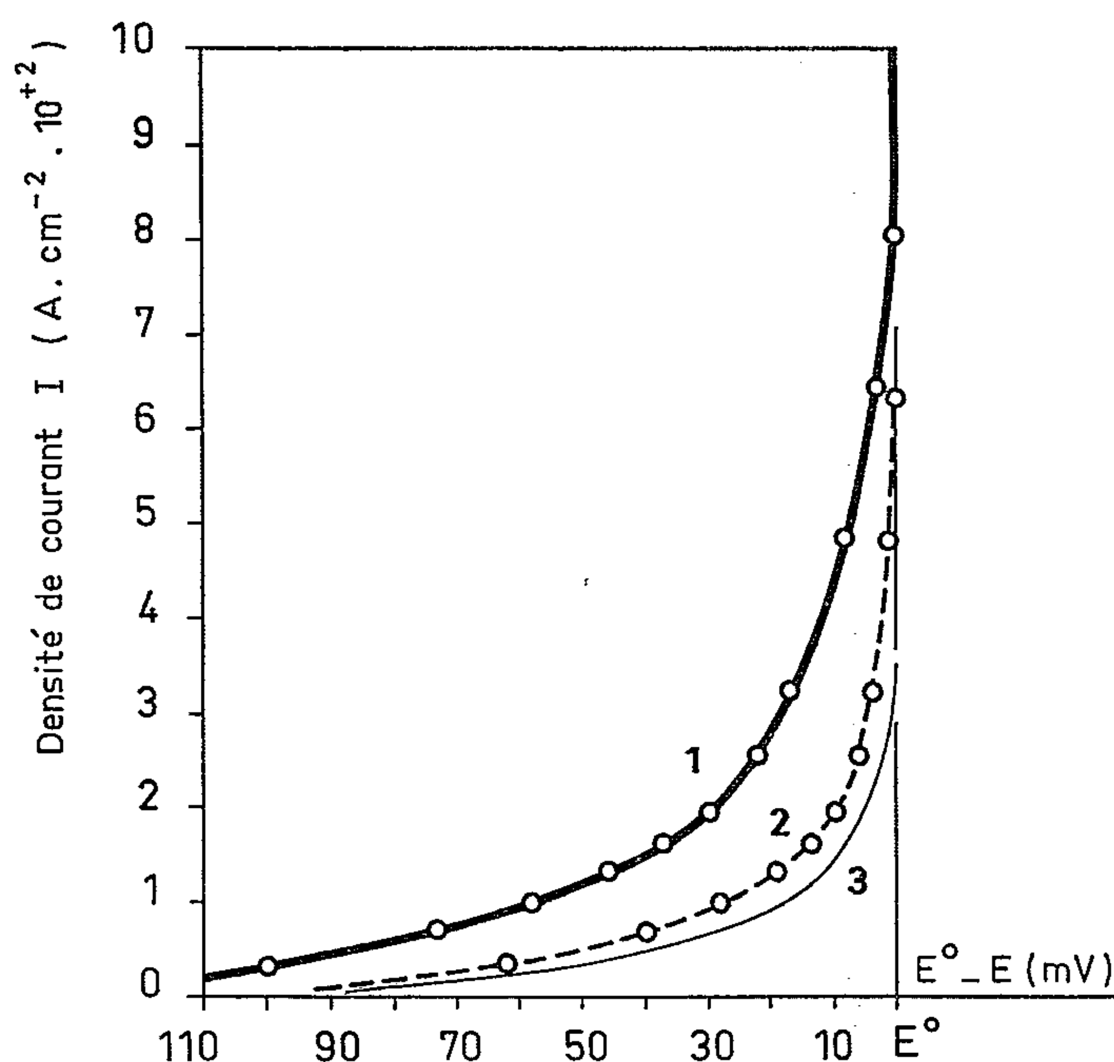


Fig. 1. — Courbes densité de courant-potentiel.
1, 2, dans $CaCl_2$; 3, dans NaCl-KCl. 820°C.

même valeur de I, la quantité relative du chlore adsorbée (donnée par la relation de Nernst) est plus petite avec $CaCl_2$; le courant résiduel est donc plus important.

Nous avons supposé pour cela que le chlore ne s'adsorbait que sur les parties du graphite en contact avec le sel fondu. En effet, l'adsorption du chlore sur les parties non mouillées par l'électrolyte se fait avec une vitesse très lente. Sur la courbe 1 de la figure 1, les valeurs de l'intensité ont été prises après un équilibre de 5 mn, temps au bout duquel la diminution de l'intensité était négligeable.

Si le circuit est ouvert après électrolyse à une densité de courant suffisamment grande pour qu'il y ait dégagement de bulles de chlore, nous observons que la stabilité de l'électrode à chlore est beaucoup plus grande avec $CaCl_2$ qu'avec NaCl-KCl. Le chlore occlus dans les pores du graphite s'élimine, en effet, beaucoup plus lentement avec $CaCl_2$; de même, les

bulles de chlore sont plus stables sur l'électrode avec $CaCl_2$ qui ne mouille pas le graphite (l'élimination du chlore de l'électrode n'est complète qu'au bout de plusieurs heures, elle est accélérée par chauffage). Une courbe de polarisation tracée sans attendre le retour complet à l'équilibre montre (courbe 2, *fig.* 1) que le courant résiduel est devenu plus faible; l'équilibre d'adsorption-désorption fait maintenant intervenir la surface non mouillée

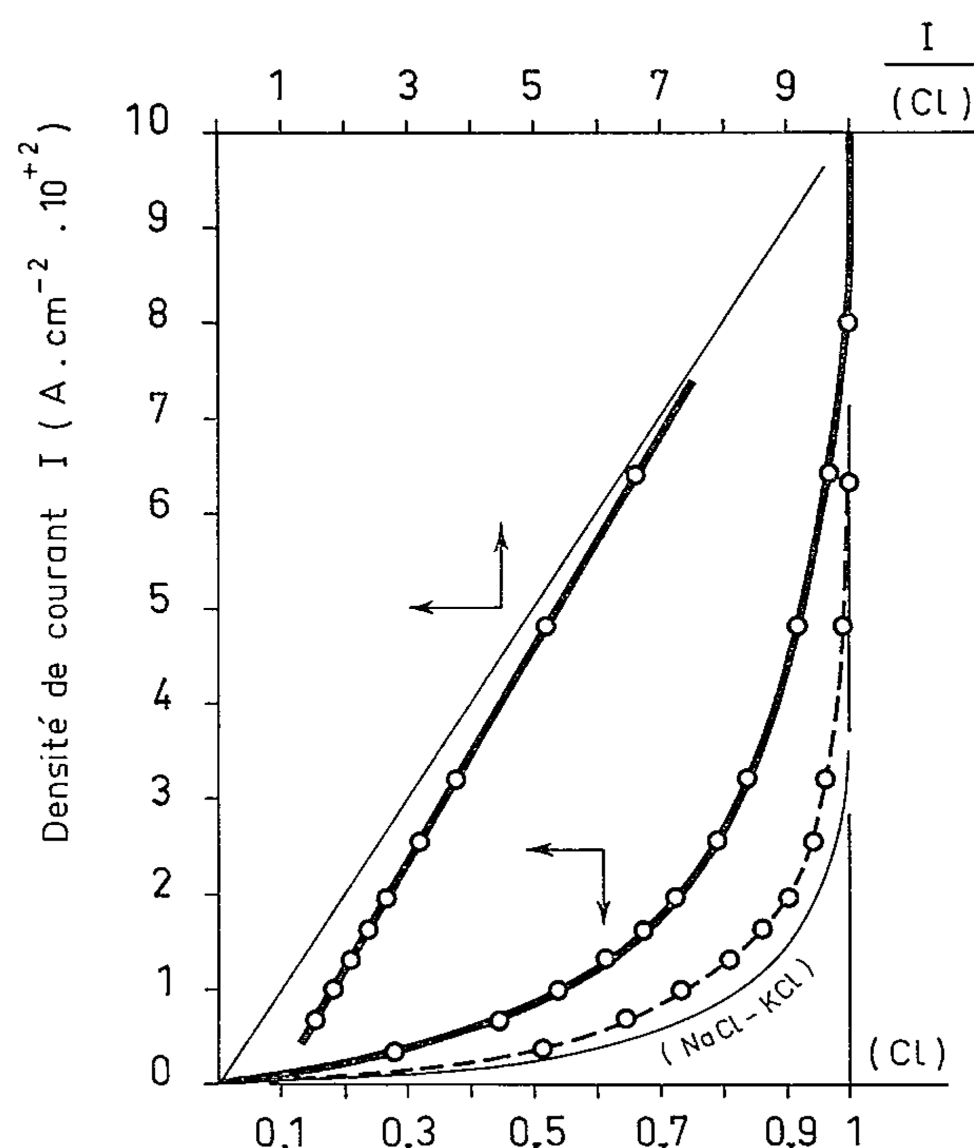


Fig. 2. — Vérification de la relation (Cl) = AI/(1 + BI) dans $CaCl_2$. 820°C.

de l'électrode par l'intermédiaire du chlore occlus dans les pores du graphite et il est normal que la dépolarisation se rapproche de celle qui est observée avec NaCl-KCl.

Il est possible de mettre en évidence la rétention du chlore sur le graphite avec $CaCl_2$ dans les conditions suivantes : sur la figure 3, les courbes de polarisation ont été obtenues par variation continue du potentiel de l'électrode avec allers et retours successifs (les courbes ne sont pas corrigées de la chute ohmique). Sans analyser ces courbes en détail, on peut observer une stabilité croissante de l'électrode à chlore (sur les courbes « retour ») et un infléchissement progressif des courbes de polarisation jusqu'à l'apparition de l'effet d'anode, ce qui est à relier à une rétention de plus en plus grande du chlore sur le graphite. Il faut noter que l'effet d'anode correspond à une augmentation du potentiel de l'électrode accompagnée d'une diminution de l'intensité et qu'il a été obtenu pour une densité de courant

relativement faible, ceci est d'ailleurs en relation avec la période d'induction observée pour provoquer l'effet d'anode [(5), (6)]. Un tel phénomène n'a pas été mis en évidence avec NaCl-KCl.

Nous avons supposé que NaCl-KCl mouillait le graphite; en fait, il y a seulement mouillage imparfait et nous avons raisonné sur deux cas

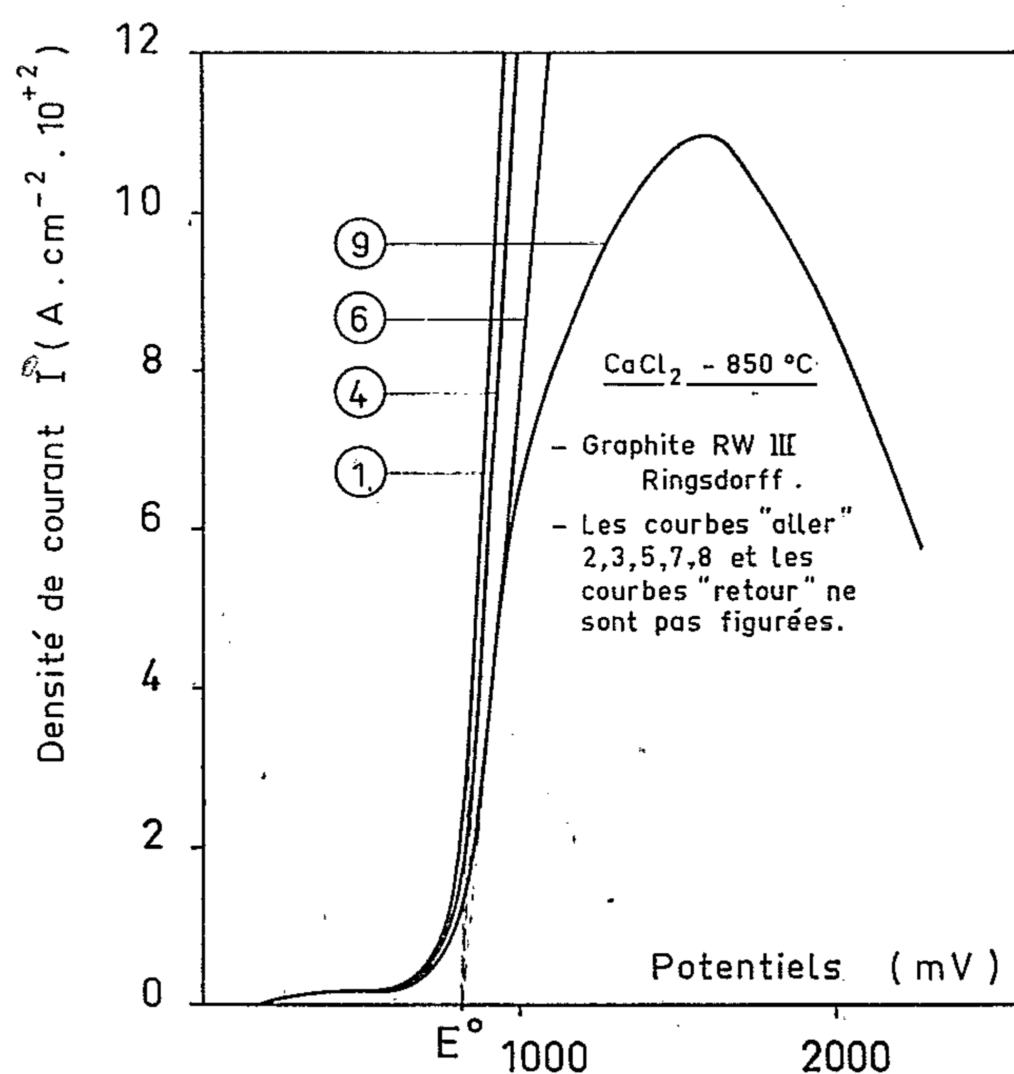


Fig. 3. — Courbes de polarisation tracées avec variation continue du potentiel (1000 mV/mn) et allers et retours successifs.

limites. En outre, il faudrait faire intervenir l'équilibre graphite-sel fondu-chlore; les tensions superficielles des sels fondus ne peuvent pas rendre compte à elles seules des surfaces d'échange électrode-électrolyte.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) J.-C. Fondanaiche et T. Kikindai, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2801.
(2) I. G. Murgulescu, S. Sternberg et L. Medintev, *Electrochemica Acta*, 9, 1964, p. 219-229.
(3) J. L. Dahl et F. R. Duke, Rapport I. S. C.-923, 1957.
(4) M. F. Lantratov, *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, 34, n° 6, 1961, p. 1190-1197.
(5) R. Piontelli, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 79, n° 11, 1960, p. 1025-1072.
(6) P. Mergault et R. Jacoub, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2379.

(*Département de Chimie, C. E. A., Fontenay-aux-Roses* et *Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée, École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode additive pour la détermination de la chaleur molaire des liquides.* Note (*) de M. **Félix-André Missenard**, présentée par M. Georges Champetier.

Une relation semi-théorique, semi-empirique, donne la conductivité thermique des liquides organiques en fonction de leurs chaleurs spécifiques à pression constante. Une méthode simple permet de déterminer cette chaleur spécifique à 3 ou 4 % près, en fonction de la formule chimique développée, la chaleur molaire des liquides organiques étant une propriété additive, comme pour les solides d'après la vieille loi de Kopp. Le tableau permet de déterminer cette chaleur molaire pour des températures comprises entre — 25 et + 100°C.

Par des considérations théoriques, nous avons exprimé la conductivité thermique des liquides par la relation

$$10^6 \lambda_0 = \frac{84}{N^{\frac{1}{4}}} (E\rho_0)^{\frac{1}{2}} c_{p_0} \quad (\text{cal/cm.s.°C}),$$

λ_0, conductivité à 0°C, exprimée en cal/cm.s.°C; E, température absolue d'ébullition en degrés Kelvin; ρ_0, masse volumique à 0°C en g/cm^3; N, nombre d'atomes dans la formule chimique; c_{p_0}, chaleur spécifique à pression constante, à 0°C, en cal/g.°C.

Cette expression (vérifiée à 5 % près environ lorsqu'on possède des valeurs expérimentales précises de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique) permet de calculer la conductivité connaissant la chaleur spécifique à pression constante.

1. Malheureusement, les valeurs expérimentales publiées pour cette dernière grandeur sont peu nombreuses et souvent discordantes. Les valeurs aberrantes peuvent être éliminées par la méthode dite de continuité, que nous avons décrite par ailleurs. Elle repose sur la continuité des phénomènes physiques. Si l'on porte en abscisses, suivant leur masse moléculaire, les corps d'une même série homologue, différant de l'un à l'autre par une même « raison » (par exemple les carbures saturés d'hydrogène dont la raison est CH_2), et en ordonnées les chaleurs molaires à pression constante correspondantes mesurées avec précision, les points obtenus se placent sur une courbe régulière *qui, dans le cas des liquides, est une droite.* En retour lorsque les valeurs expérimentales sont moins précises, la droite passant par les points moyens, ou les plus sûrs, donne la valeur la plus probable des chaleurs molaires et permet même, par interpolation, voire extrapolation, de déterminer la chaleur molaire de liquides pour lesquels aucune mesure n'a été publiée.

Ces droites suggèrent que la chaleur molaire à pression constante est une propriété additive simple, analogue à celle admise pour les solides par la vieille règle de Kopp (1865), inspirée des travaux de Neumann (1831). Autrement dit, la chaleur molaire à pression constante C_p d'un composé $X_m Y_n Z_p$, à une température déterminée et à la pression

TABLEAU I.

Méthode additive pour déterminer les chaleurs molaires des liquides organiques, à pression constante. Chaleurs atomiques des éléments et molaires des groupes, à pression constante et à différentes températures, à la pression normale (cal/mol.°C).

	Températures.					
Éléments.	248°K, — 25°C.	273°K, 0°C.	298°K, + 25°C.	323°K, + 50°C.	348°K, + 75°C.	373°K, + 100°C.
—H	3	3,2	3,5	3,7	4	4,5
—C— (tétravalent)	2	2	2	2	2	–
—C≡C— (Carbures acétyléniques)	11	11	11	11	–	–
—O— (Éthers oxydes)	6,9	7	7,1	7,2	7,3	7,4
—N— (Triamines)	2	2	2	–	–	–
—F	5,8	5,8	6	6,2	6,45	6,75
—Cl	6,9	7	7,1	7,2	7,35	7,5
—Br	8,4	8,5	8,6	8,7	8,9	9,1
—I	9,4	9,5	9,65	9,8	–	–
—S—	8,9	9	9,2	9,4	–	–
Groupes :						
—CH— (trivalent)	5	5,7	5,95	6,15	6,35	6,7
$—CH_2—$	6,5	6,6	6,75	6,95	7,15	7,4
$—CH_3$	9,2	9,55	9,95	10,4	10,95	11,55
—COO— (Esters)	13,5	13,8	14,1	14,6	15,1	15,5
—COOH (Acides)	17	17,7	18,8	20	21,5	22,5
—C(=O)— (Cétones)	10	10,2	10,4	10,6	18	11
—OH (Alcools)	6,5	8	10,5	12,5	14,75	17
—NH— (Diamines)	12,2	12,2	12,2	–	–	–
$—NH_2$ (Amines)	14	14	15	16	–	–
—CN— (Cyanures)	13,4	13,5	13,6	–	–	–
$—NO_2$ (Nitro)	15,4	15,5	15,7	16	16,3	–
—HN—NH (Hydrazines)	19	19	19	–	–	–
$C_6H_5—$ (Radical benzénique)	26	27	28	29,5	31	32,5
Naphtyle α, $C_{10}H_7$ (Radical du naphtalène)	43	44	45	47	49	51

normale est égale à la somme $C_p = mC_x + nC_y + pC_z$; C_x, C_y, C_z étant respectivement les chaleurs atomiques ou molaires des groupes X, Y, Z, dans les mêmes conditions de température et de pression.

En partant de valeurs expérimentales précises, il est possible, par des raisonnements simples, de déterminer la chaleur atomique des éléments et la chaleur molaire de la plupart des groupes constituant les liquides organiques courants. La majorité des valeurs expérimentales ont été

déterminées à la température de 20°C, mais on possède, pour quelques liquides, des mesures allant de — 25 à + 100°C. Il est ainsi possible de dresser le tableau ci-contre des valeurs des chaleurs atomiques ou molaires des éléments et des groupes pour les températures comprises dans est intervalle.

Les vérifications qui ont pu être faites pour la centaine de liquides pour lesquels nous avons, à 20°C, des valeurs de la chaleur molaire apparemment exactes à 2 % près, montrent que la différence entre les valeurs expérimentales et calculées par cette méthode additive est généralement égale à 3 %.

2. La chaleur molaire à 0°C étant calculée à 3 ou 4 % près par cette méthode additive, il est possible de calculer la conductivité thermique à la même température avec une précision sensiblement égale.

Inversement, lorsqu'on dispose de valeurs expérimentales de la conductivité à 0°C, précises à 3 ou 4 % près, il est possible de calculer la chaleur molaire lorsqu'elle n'a pas été publiée. Les valeurs ainsi calculées confirment la règle additive, ce qui est également un recoupement des valeurs expérimentales de la conductivité utilisées.

Mode d'emploi. — La chaleur molaire à pression constante à la pression normale et aux températures comprises entre — 25 et + 100°C, s'obtient en additionnant les chaleurs atomiques ou molaires des groupes apparaissant dans la formule développée du liquide.

Toutefois, pour les carbures constitués par une chaîne fermée comme les carbures cycliques et le benzène, il faut décompter la demi-valeur d'un des éléments. Autrement dit, le cyclopentane par exemple, C_5H_{10} est équivalent à 4,5 fois CH_2 et non pas 5 fois CH_2.

A noter la valeur importante de deux atomes de carbone liés par une triple liaison dans les carbures acétyléniques.

Une double liaison entre deux groupes n'exige aucune correction.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(32, *rue Jeanne-d'Arc, Saint-Quentin, Aisne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les équilibres dans le système nickel-carbone-hydrogène-méthane*. Note (*) de MM. **Henri Lafitau**, **Paul Gendrel** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évaluation des constantes d'équilibre et des enthalpies libres de réaction dans le système Ni-C-H_2-CH_4 a pu être réalisée expérimentalement entre 800 et 1200°C par étude directe des réactions entre solide et gaz.

Diverses recherches antérieures portant sur l'étude des réactions entre Ni_3C et les atmosphères H_2-CH_4, jusqu'à 300°C, ne mentionnent, semble-t-il, aucune donnée pour des températures supérieures.

La technique expérimentale, inspirée de montages déjà utilisés dans notre laboratoire [1], comporte essentiellement l'étude thermogravimétrique

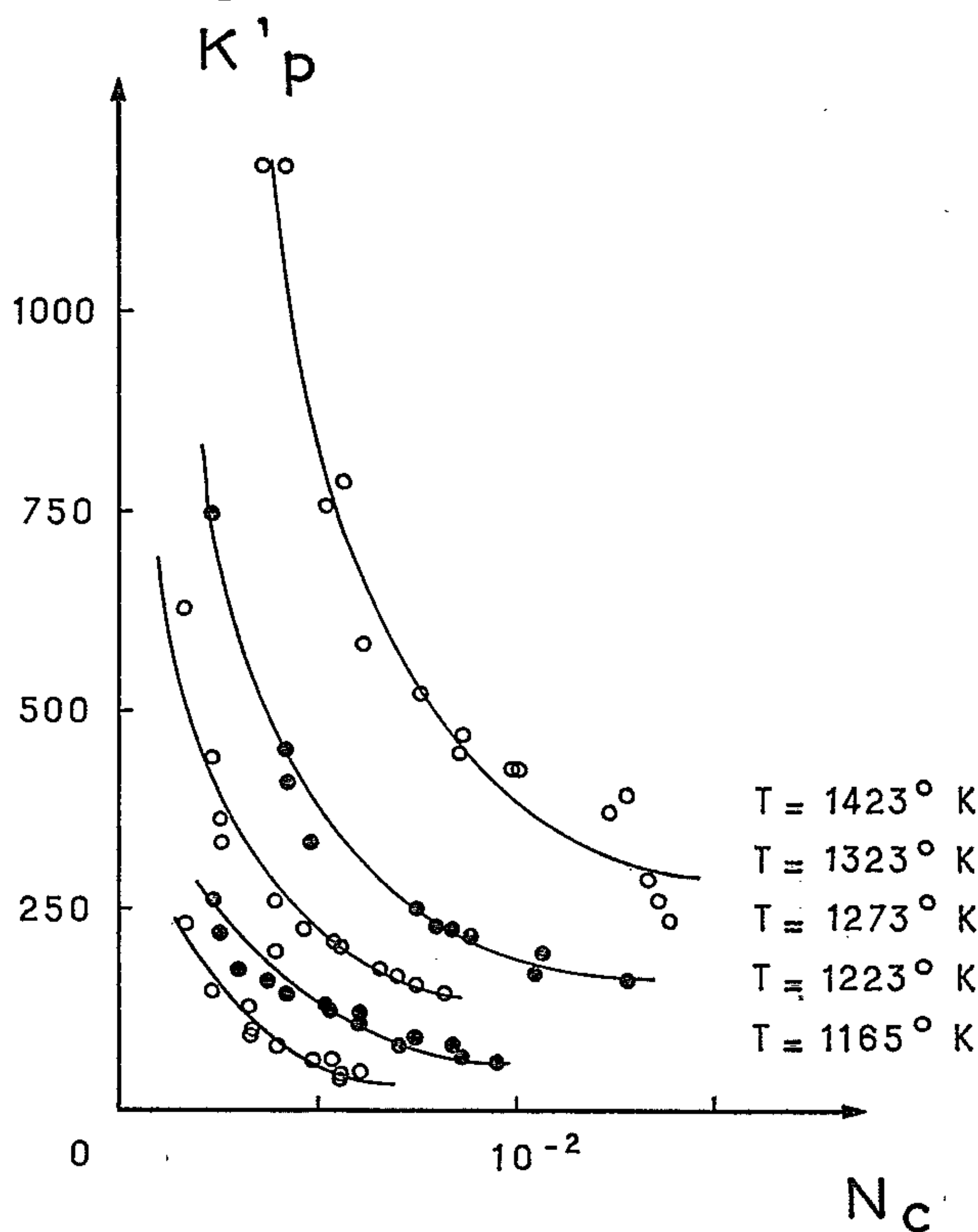


Fig. 1.

des réactions de carburation et décarburation du nickel, au contact d'atmosphères connues H_2-CH_4 (jusqu'à 2,5 % en volume) à la pression atmosphérique.

L'examen métallographique et radiocristallographique des échantillons ainsi traités, montre qu'il ne se forme, dans ces conditions, que des solutions solides C (Ni) cubiques à faces centrées du type austénite, éventuellement en équilibre avec du graphite après saturation.

L'analyse des impuretés du métal utilisé est donnée ci-dessous :

Si......	≦0,01 %	Mn.....	≦0,01 %	C......	≦0,01 %
Cu.....	≦0,01 »	Mg.....	≦0,005 »	S......	≦0,001 »
Fe.....	≦0,04 »	Al.....	≦0,005 »	O_2.....	≦0,01 »

L'échantillon, formé d'une tôle de 0,2 × 20 × 200 mm, est suspendu au fléau d'une thermobalance, placé dans un four dont la température est maintenue constante à mieux que 2° près, et soumis à l'action d'un courant gazeux.

Une attention particulière a été portée sur la purification des gaz. Ceux-ci sont analysés par chromatographie, après passage sur des tamis moléculaires maintenus à basse température. A l'exception de N_2 (10^{-5} en volume) et O_2 (10^{-6} en volume) contenus dans H_2, aucune autre impureté, y compris la vapeur d'eau, n'a pu être décelée.

Le contrôle des débits est assuré au moyen de microdébitmètres thermiques et de débitmètres capillaires.

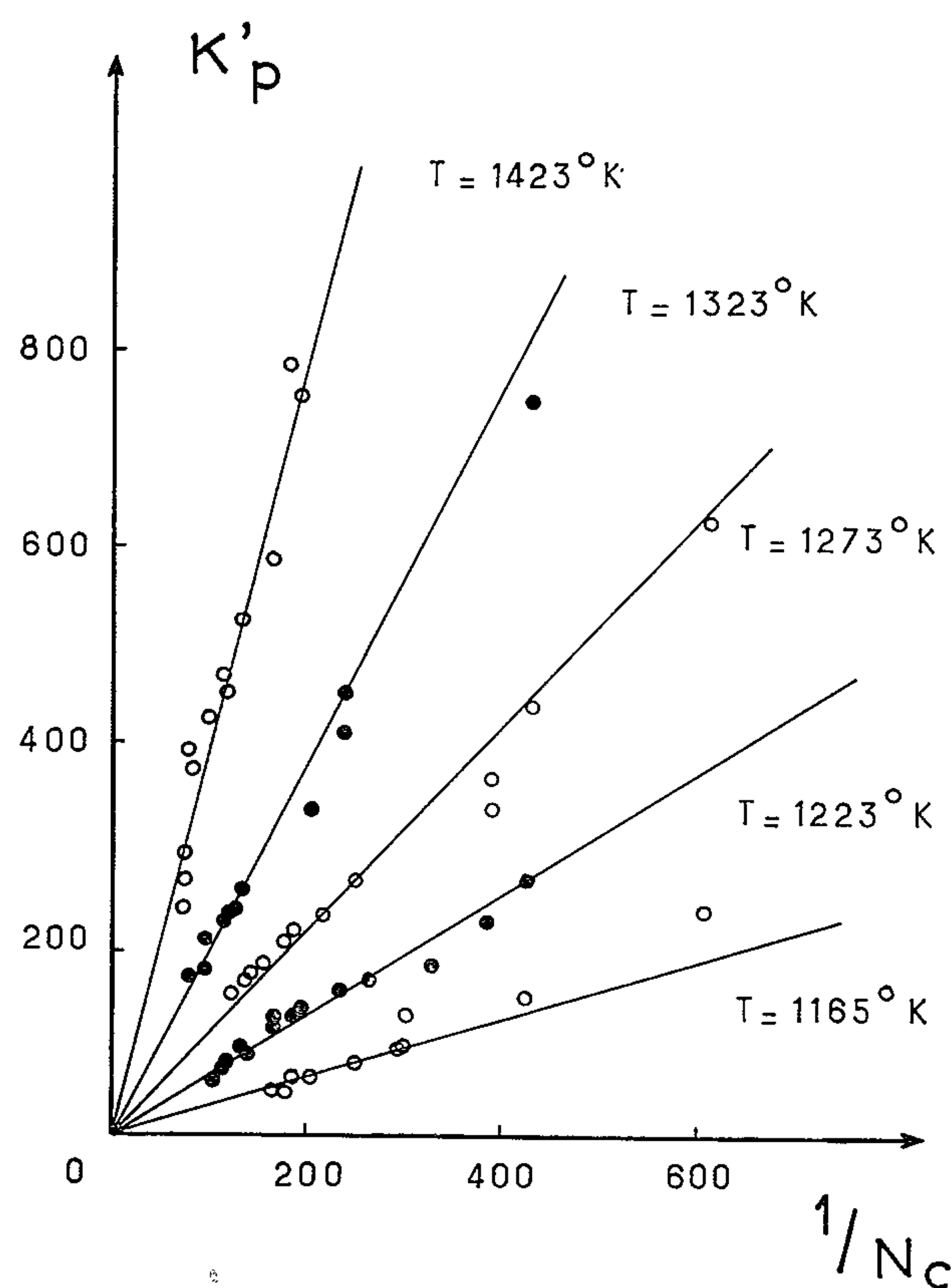


Fig. 2.

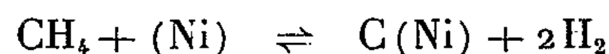
L'état d'équilibre du système est atteint, soit par valeurs croissantes, soit par valeurs décroissantes de la teneur en carbone de la solution solide.

Le faisceau de courbes de la figure 1 donne la variation de

$$K'_p = \frac{p'^2_{H_2}}{p'_{CH_4}}.$$

avec la fraction molaire N_c du carbone dissous à différentes températures.

En écrivant l'égalité des potentiels chimiques des deux membres de la réaction



$$CH_4 + (Ni) \rightleftharpoons C(Ni) + 2H_2$$

nous parvenons à l'expression suivante :

$$\frac{K_p}{K'_p} = \frac{\dfrac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}}}{\dfrac{p'^2_{H_2}}{p'^2_{CH_4}}} = \frac{\gamma_c N_c}{\gamma_s N_s},$$

p_{H_2}, p_{CH_4} sont les pressions partielles de H_2 et CH_4 en équilibre avec la solution C (Ni) saturée et le graphite à laquelle correspondent la fraction molaire N_s et le coefficient d'activité γ_s du carbone ;

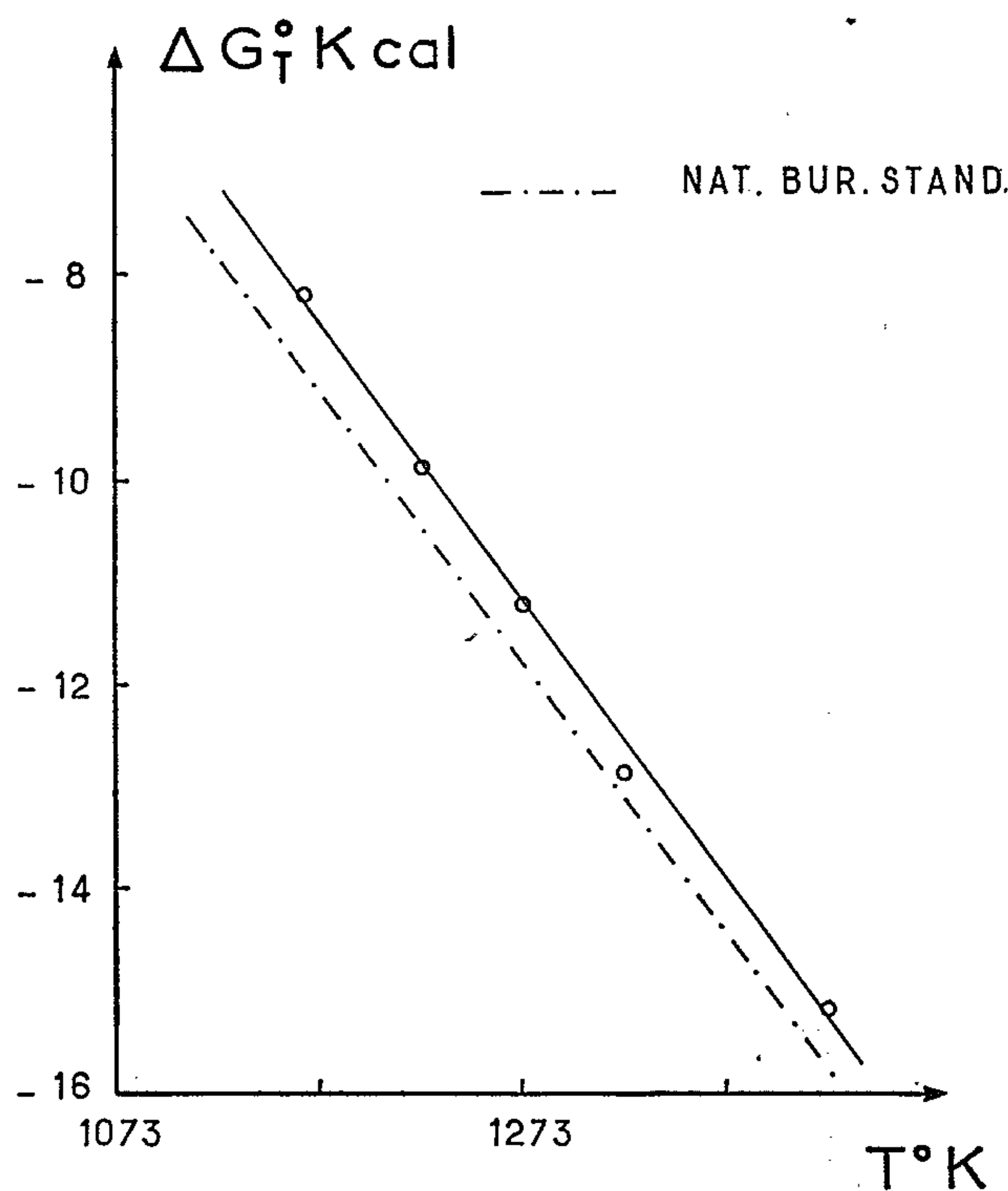


Fig. 3.

p'_{H_2}, p'_{CH_4} sont les pressions partielles de H_2 et CH_4 en équilibre avec la solution C (Ni) non saturée à laquelle correspondent la fraction molaire N_c et le coefficient d'activité γ_c du carbone ;

γ_c et γ_s sont définis en prenant comme état de référence la solution infiniment diluée.

La faible solubilité du carbone dans le nickel autorise l'hypothèse que C (Ni) se comporte comme une solution diluée, c'est-à-dire que $\gamma_c = \gamma_s = 1$. Cette hypothèse se vérifie comme suit : dans le cas général, on a

$$K'_p N_c \gamma_c = \text{Cte}.$$

Pour les solutions très diluées :

$$\gamma_c = 1, \qquad \text{d'où} \qquad K'_p N_c = \text{Cte}.$$

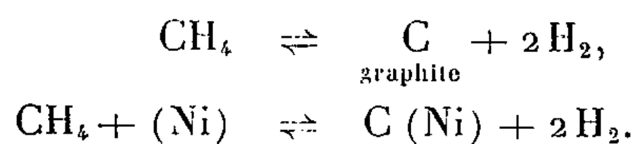
La relation $K'_p = f(1/N_c)$ de la figure 2 est linéaire dans l'intervalle (O, N_s) de N_c pour chaque température, donc

$$\gamma_s = \gamma_c = 1.$$

La pente

$$\operatorname{tg}\alpha = K'_p N_c = N_s \, e^{-\frac{\Delta G^0_T}{RT}}$$

de ces droites permet d'évaluer la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0_T pour l'une ou l'autre des réactions



$$CH_4 \rightleftharpoons \underset{\text{graphite}}{C} + 2H_2,$$
$$CH_4 + (Ni) \rightleftharpoons C\,(Ni) + 2H_2.$$

Ces résultats sont consignés sur la figure 3, où nous avons noté également les valeurs données par le National Bureau of Standards (2).

La détermination directe de N_s présentant quelques difficultés expérimentales, le calcul de ΔG^0_T a été effectué à partir des valeurs de la concentration limite données par la littérature (3).

Les valeurs de ΔG^0_T ainsi déterminées s'accordent à mieux que 9 % près par défaut avec celles données par Wagman et coll. (2). Par exemple, à 1000°C, nous trouvons une valeur de ΔG^0_T de $11{,}2 \pm 0{,}4$ kcal contre 11,8 kcal. Cet écart systématique semble montrer que les valeurs prises comme concentrations limites (3) sont trop fortes, ce qui laisserait supposer une solubilité plus faible du carbone dans le nickel. Ce dernier point de vue semble se confirmer en utilisant, pour la détermination de N_s, une méthode cinétique dont nous poursuivons actuellement l'étude.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) P. GENDREL, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 60, 1963, p. 298-325.

(2) D. D. WAGMAN, J. E. KILPATRICK, W. J. TAYLOR, K. S. PITZER et F. D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 34, 1945, 143.

(3) J. J. LANDER, H. E. KERN et A. L. BEACH, *J. Appl. Phys.* 23, 1952, p. 1305.

(*Laboratoire de Chimie, École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des processus électrochimiques des cuves d'électrolyse de l'aluminium.* Note (*) de M. **Marcel Rey**, présentée par M. René Perrin.

L'étude des cellules galvaniques représentatives conduit à admettre la formation électrochimique de complexes oxygénés sur le carbone anodique des cuves d'électrolyse.

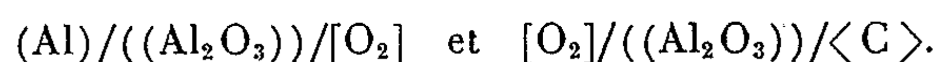
L'électrolyse à 1230°K des solutions d'alumine dans la cryolithe fondue, avec anode de carbone, aboutit globalement à la réduction de l'alumine par le carbone, en donnant de l'aluminium et un mélange de CO et de CO_2. Nous avons étudié les processus électrochimiques fondamentaux au moyen de cellules galvaniques.

La cellule représentative peut être schématisée sous la forme [1] :



$$(\mathrm{Al})/((\mathrm{Al_2O_3}))/\langle \mathrm{C} \rangle$$

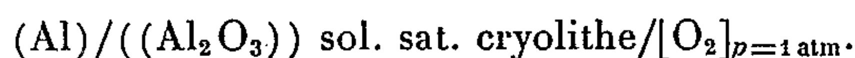
que l'on peut décomposer en deux cellules opposées :



$$(\mathrm{Al})/((\mathrm{Al_2O_3}))/[\mathrm{O_2}] \quad \text{et} \quad [\mathrm{O_2}]/((\mathrm{Al_2O_3}))/\langle \mathrm{C} \rangle.$$

La force électromotrice E de la première cellule galvanique est liée à celles des deux cellules élémentaires E_1 et E_2 par la relation $E = E_1 - E_2$.

Nous avons mesuré à 1230°K la force électromotrice E_1 de la cellule de formation de l'alumine (cellule 1) :



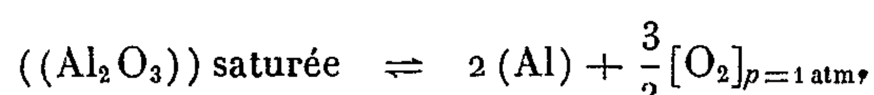
$$(\mathrm{Al})/((\mathrm{Al_2O_3}))\ \text{sol. sat. cryolithe}/[\mathrm{O_2}]_{p=1\,\mathrm{atm}}.$$

L'électrode d'oxygène est constituée par un tube de platine qui permet de faire barboter de l'oxygène dans l'électrolyte contenu dans une gaine étanche en zircone frittée ou en alumine frittée. L'extrémité inférieure de cette gaine plonge dans l'électrolyte étudié, qui est de même composition que l'électrolyte interne de l'électrode. Par comparaison avec l'électrode d'argent que nous avons précédemment décrite [2], nous avons vérifié la reproductibilité et la réversibilité de cette électrode d'oxygène.

L'électrode d'aluminium est constituée par un bâtonnet de borure de zirconium préalablement recouvert d'aluminium par électrolyse. Il est placé à l'intérieur d'une gaine étanche en zircone frittée ou en alumine frittée. Il plonge dans l'électrolyte contenu à l'intérieur de la gaine, et il est protégé de l'oxydation par une atmosphère d'argon. Un fil de platine le relie au galvanomètre électronique de mesure.

Les électrodes sont plongées dans l'électrolyte commun, contenu dans un creuset d'alumine frittée.

Nous avons trouvé 2,2 V, vérifiant ainsi les résultats d'autres auteurs [(3). (4)]. Cette valeur correspond à l'affinité chimique A_1 à 1230°K de la réaction réversible :



$$((\mathrm{Al_2O_3}))\ \text{saturée} \rightleftharpoons 2\,(\mathrm{Al}) + \frac{3}{2}[\mathrm{O_2}]_{p=1\,\mathrm{atm}},$$

En effet, tous les éléments réactionnels ont l'activité unité, et par conséquent :

$$E_1 = \frac{A_1}{6F} = \frac{-\Delta G^0_f}{6F} = 2{,}21\ V.$$

Il convient de remarquer que le fait d'attribuer 6 électrons à l'ionisation de 1,5 mol d'oxygène ne préjuge en rien de la nature des ions porteurs d'oxygène qui peuvent être constitués par un mélange d'ions $O^=$ et d'ions complexes.

Nous avons mesuré ensuite E_2, force électromotrice à 1230°K de la cellule 2 :

$$\langle C \rangle/((Al_2O_3))\ \text{sol. sat. cryolithe}/[O_2]_{p=1\,\text{atm}}.$$

L'électrode de carbone est construite comme l'électrode d'aluminium. On remplace le borure de zirconium par du carbone préalablement dégazé pendant 1 h à 1400°K sous vide de 10^{-5} mm de mercure, et éventuellement l'argon par d'autres gaz.

Nous avons constaté que cette cellule suit un comportement particulier. Contrairement à la précédente, dont la force électromotrice s'établit dès le début de l'expérience à une valeur qui reste constante en conditions isothermes, la cellule 2 présente une force électromotrice qui croît lentement pour atteindre, après 3 h, une valeur constante de 1,05 V.

Pour étudier ce phénomène, nous avons modifié une à une diverses conditions opératoires. Nous avons fait varier la nature du carbone. Pour tous les carbones essayés (graphité, amorphe, vitreux), la force électromotrice de début est égale à 0,6 V, sauf pour le charbon de bois : 0,8 V; mais, dans tous les cas, elle atteint 1,05 V après 3 h de fonctionnement à 1230°K. Nous avons noyé de la poudre de charbon de bois dans l'électrolyte entourant les différents carbones sans obtenir de changement. Nous avons fait varier la composition des gaz entourant le carbone (CO_2, A, O_2, air) : les résultats sont les mêmes.

Nous avons alors considéré la cellule

$$[CO_2]\langle C \rangle/((O^=))/[O_2],$$

où $(O^=)$ représente des ions oxygénés, plus ou moins complexes, en solution saturée dans un sel fondu, et où CO_2 et O_2 sont maintenus à la pression de 1 atm. Nous avons encore obtenu les mêmes résultats avec divers électrolytes tels que : solution saturée de chaux dans le chlorure de potassium fondu, ou encore sels oxygénés fondus (sulfate, tungstate, tétraborate de sodium). Il apparaît donc que la valeur de début de la force électromotrice et sa lente évolution vers la valeur finale de 1,05 V caractérisent le comportement de l'électrode de carbone. Seul, l'électrolyte constitué par un mélange équimoléculaire $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ permet d'obtenir une force électromotrice stable dès le début de l'expérience, et comprise entre 1 et 1,05 V.

Cette valeur de 1,05 V concorde avec les données thermodynamiques. En effet, l'affinité chimique calculée de la réaction de combustion du

carbone en CO et CO_2 à 1230°K correspond à une force électromotrice comprise entre 1,02 et 1,14 V, à l'équilibre.

Cependant, l'hypothèse habituelle selon laquelle la combustion électrochimique du carbone serait obtenue par décharge des ions oxygénés transportés dans l'électrolyte depuis l'électrode d'oxygène jusqu'à l'électrode de carbone n'explique que les valeurs finales et non pas les valeurs de début et leur lente croissance. Au contraire, elle admet implicitement que l'activité du carbone reste constante, ce qui ne concorde ni avec les expériences précédentes, ni avec diverses expériences complémentaires qui montrent qu'une anode de carbone subit, dans un électrolyseur, des modifications électrochimiques (tension à l'interface carbone — électrolyte fondu) et chimiques (combustion dans l'oxygène) liées à la quantité d'ions oxygénés déchargés à sa surface.

D'où une nouvelle hypothèse, conforme aux connaissances actuelles de la chimie du carbone : « La décharge des ions oxygénés sur une électrode de carbone donnerait des complexes carbone-oxygène. Ces complexes, à leur tour, se décomposeraient chimiquement en CO et CO_2 ».

On sait, en effet, que le mécanisme de l'oxydation du carbone par l'oxygène présente deux étapes : il y a d'abord chimisorption irréversible de l'oxygène et formation de complexes oxygénés dans la phase solide; puis, désorption des complexes en gaz CO et CO_2. Au fur et à mesure que la quantité d'oxygène chimisorbé croît, la vitesse de chimisorption diminue, de même que la vitesse de désorption, chacune suivant les lois cinétiques qui lui sont propres. Lorsque ces deux vitesses sont égales, le carbone est en équilibre avec la phase gazeuse.

On sait aussi que la chimisorption de l'oxygène sur le carbone est un phénomène exothermique accompagné d'une diminution d'entropie. Pour les carbones industriels, la chaleur de chimisorption est, à 1230°K. :

$$\Delta H = -75\,300 \text{ cal. mole}_{O_2}^{-1}.$$

L'affinité chimique de cette réaction irréversible est donc inférieure à $-\Delta H$, et correspond à une force électromotrice E_2 telle que

$$E_2 < \frac{75\,300}{4F}, \qquad \text{soit} \quad E_2 < 0{,}81\,V.$$

Nous avons trouvé expérimentalement 0,6 V au début de l'oxydation électrochimique des carbones industriels, et 0,8 V pour le charbon de bois.

Quand la vitesse stationnaire de combustion est atteinte, l'électrode de carbone se trouve dans les conditions expérimentales qui ont servi à mesurer l'énergie libre de formation de CO et de CO_2. On doit donc avoir une force électromotrice comprise, comme nous l'avons vu, entre 1,02 et 1,14 V. Nous avons trouvé, en régime stationnaire, 1,05 V.

La lente évolution de la force électromotrice depuis l'état initial jusqu'à l'état stationnaire serait due au recouvrement progressif de la surface

active du carbone par l'oxygène chimisorbé, comme le montrent les expériences qui mettent en valeur la « mémoire » des anodes en cours d'évolution. Cette évolution du carbone est elle-même commandée par la cinétique de désorption des complexes, et cette cinétique apparaît indépendante de la nature des ions oxygénés, à l'exception de l'ion $CO_3^{=}$. Dans ce cas particulier, l'équilibre du carbone avec l'électrolyte et la phase gazeuse est exceptionnellement très rapide.

Il est donc nécessaire et suffisant d'admettre que le processus électrochimique de combustion d'une anode de carbone par les ions oxygénés à haute température est la formation de complexes oxygénés du carbone pour expliquer la tension à l'origine de la cellule galvanique 2, et sa lente évolution vers la tension finale à l'équilibre.

Nous rejoignons ainsi, par une méthode expérimentale nouvelle, les conclusions que Rempel [(5), (6)] avait tirées de l'étude des courbes de polarisation des cuves d'électrolyse de l'aluminium et qui ont été reprises par quelques auteurs [(7), à (10)].

Cette nouvelle hypothèse semble expliquer tous les résultats expérimentaux actuellement connus et n'être contredite par aucun d'entre eux. En particulier, elle permet d'expliquer pourquoi, dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium, où la surface du carbone industriel est constamment renouvelée par la combustion, la tension sous courant nul est d'environ 1,6V. En effet, la cellule galvanique correspondante a, d'après nos résultats, une force électromotrice : $E = 2,2 - 0,6 = 1,6$ V.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) Nous avons adopté la convention du Professeur Bonnier : le signe ⟨ ⟩ désigne l'état solide, ( ) l'état liquide, [ ] l'état gazeux des corps purs. Pour les mélanges et solutions, on double les signes symboliques.

(2) G. Danner et M. Rey, *Electrochimica Acta*, 4, 1961, p. 274.

(3) W. D. Treadwell et L. Terebesi, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 922.

(4) V. P. Mashovets et A. A. Revazian, *Zh. Priklad Khim.*, 30, n° 7, 1957, p. 1006.

(5) S. I. Rempel et L. P. Khodak, *Zhur. Priklad Khim.*, 26, 1953, p. 857.

(6) S. I. Rempel, *Processus anodiques dans l'électrolyse de l'aluminium*, Ed. Scient. U. R. S. S. Sverdlovsk, 1961.

(7) H. Stern et G. T. Holmes, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 478.

(8) B. J. Welch et N. E. Richards, *A. I. M. E. Intern. Symp. Extr. Metall. Al.*, New-York, 1962.

(9) J. Thonstad, *J. Electrochem. Soc.*, 3, 1964, p. 959.

(10) L. N. Antipin et A. M. Khudjakov, *Zh. Priklad Khim.*, 28, 1956, p. 908.

(Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine, Savoie.)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'oléfines bicycliques en* C_9H_{14} *sur un catalyseur acide.* Note (*) de MM. **Michel Blanchard**, **Gérard Joachimsmann** et Mme **Geneviève Joachimsmann**, transmise par M. Paul Pascal.

Les méthyl-5 bicyclo [2.2.2] octène-2, méthylène-2 bicyclo [2.2.2] octane et méthylène-2, méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptane, par passage à 250°C, en phase vapeur sur un catalyseur silicophosphorique, s'isomérisent en des mélanges qui ont en commun trois oléfines isomères : les méthyl-2 et méthyl-3 bicyclo [3.3.0] octène-x et un tétrahydroindane.

Nous avons étudié l'isomérisation d'oléfines bicycliques en C_9H_{14} en essayant une généralisation de résultats précédemment obtenus ([1]) et en choisissant des structures modèles pour une recherche ultérieure en série terpénique. Trois hydrocarbures ont donc été isomérisés : le méthyl-5 bicyclo [2.2.2] octène-2 (I), le méthylène-2 bicyclo [2.2.2] octane (II) qui peut s'isomériser par agrandissement de cycle, et le méthylène-2, méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptane (III) dont la structure est proche de celle du camphène.

(I) (mélange endo et exo) a été préparé par synthèse diénique à partir de cyclohexadiène-1.3 et d'acroléine suivie d'une réduction de Wolf-Kishner : É 148-149°C ([2]).

L'aldéhyde isolée dans la synthèse précédente est hydrogénée en hydroxyméthyl-2 bicyclo [2.2.2] octane : la pyrolyse à 500°C de l'acétate de cet alcool donne l'hydrocarbure (II) : É 157-158°C.

Une synthèse diénique analogue avec le cyclopentadiène et l'aldéhyde crotonique fournit après hydrogénation le mélange des hydroxyméthyl-2, méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptane; la pyrolyse des acétates donne l'oléfine (III) (mélange endo-exo) : É 144°C ([3]).

Vaporisé à 250°C sur un catalyseur silicophosphorique (H_3PO_4/Kieselguhr l'hydrocarbure (I) conduit à un mélange d'où l'on sépare par distillation les polymères (50 %) et d'où l'on isole par chromatographie préparative trois oléfines (IV), (V) et (VI).

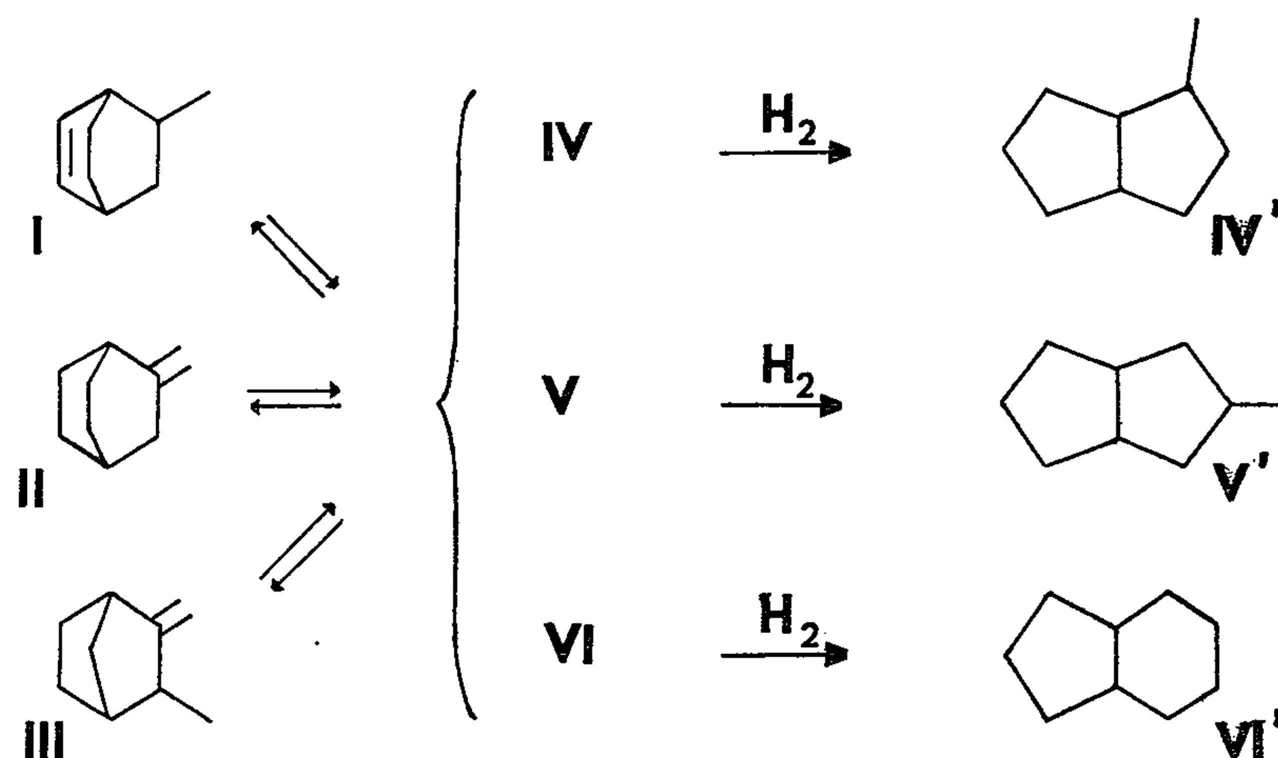
Dans les mêmes conditions, (II) donne d'abord du méthyl-2 bicyclo [2.2.2] octène-2 identifié par comparaison avec un échantillon authentique, puis avec le même rendement un mélange qualitativement identique au précédent d'où l'on extrait les trois composants (IV), (V), (VI). L'identité de ces produits avec ceux de la réaction précédente a été démontrée par comparaison des spectres infrarouges des oléfines isolées.

Sur ce même catalyseur et à 250°C, (III) donne avec un rendement de 50 % un mélange beaucoup plus complexe (25 constituants), d'où l'on isole encore par chromatographie préparative les trois hydrocarbures éthyléniques (IV), (V) et (VI). Cette réaction s'accompagne de la formation en

quantités importantes (26 % des monomères) de pseudocumène provenant vraisemblablement du cracking d'un isomère formé, suivi d'un transfert d'hydrogène.

Hydrocardure isomérisé.	% dans le mélange après séparation des polymères. (IV).	(V).	(VI).	Polymères (%).
(I)	19,1	21,2	19,6	50
(II)	23,5	25,4	15,3	50
(III)	6,5	6,5	5,6	50

L'hydrogénation catalytique sur platine d'Adams dans l'acide acétique, à température ordinaire de chacune de ces oléfines indique une double liaison pour une molécule en C_9H_{14} et permet d'identifier le squelette hydrocarboné par comparaison avec des échantillons authentiques.



Dans ces conditions, l'isomère (IV) s'hydrogène en méthyl-2 bicyclo [3.3.0] octane (endo) (IV'). L'isomère (V) est transformé en méthyl-3 bicyclo [3.3.0] octane (endo (V') et l'isomère (VI) est réduit en perhydrindane (VI'). Ces structures ont été attribuées par comparaison des spectres infrarouges ([4]).

Comme dans la série précédente en C_8H_{12}, on constate que le squelette du bicyclo [3.3.0] octane est l'un des plus stables; l'interprétation théorique de ces réarrangements dépend de l'étude de la position de la double liaison et fera l'objet d'un Mémoire plus détaillé.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. Blanchard, *Thèse*, Lille, 1961.
(2) B. A. Kazanskii et P. I. Svirskaya, *Zhur. Obshchei. Chim.*, 29, 1959, p. 2584.
(3) D. W. Grisley, J. C. Alm et S. D. Koch, *J. Chem. Eng. Data*, 8, (3), 1963, p. 451.
(4) J. Knotnerus et Miss H. Schilling, *Rec. Trav. Chim.*, 83, 1964, p. 414.

M. J. Knotnerus a bien voulu comparer nos spectres infrarouges avec ceux qu'il a obtenus pour les méthyl bicyclo (3.3.0) octanes de synthèse.

(*Laboratoire de Chimie générale et organique et Laboratoire de Chimie appliquée et Chimie de la Houille, Faculté des Sciences*, 103, *rue Barthélémy-Delespaul, Lille, Nord.*)

ÉLECTROLYSE. — *Influence de la diffusion convective sur le polissage électrolytique du nickel dans les solutions sulfuriques concentrées.* Note (*) de MM. **Michel Daguenet** et **Michel Froment**, présentée par M. René Lucas.

Examen au microscope électronique de répliques préparées sur des électrodes de nickel immobiles et à disque tournant, immergées dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique. La limitation de la vitesse de dissolution anodique par la diffusion convective entraîne le polissage électrolytique dans la zone de transpassivité alors que le nickel se corrode dans la zone d'activité.

On considère généralement que la limitation du courant d'électrolyse par la diffusion est responsable du polissage électrolytique : l'épaisseur de la couche limite de diffusion, plus faible au-dessus des pics que sur les creux, entraîne un nivellement de la surface anodique. Plusieurs auteurs ont établi des relations décrivant l'évolution, au cours du temps, du profil de l'interface métal-électrolyte [(1), (2), (3)]. Ces relations ont trouvé des confirmations expérimentales, en particulier dans le cas du polissage électrolytique du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique [(1), (4)].

Nous montrerons dans cette Note que le contrôle de la vitesse de dissolution anodique par la diffusion convective n'est pas une condition suffisante pour entraîner un nivellement. Nous étudierons pour cela l'influence de la diffusion sur l'état de surface d'une anode de nickel se dissolvant dans des solutions aqueuses et concentrées d'acide sulfurique. Ce cas est particulièrement intéressant car il permet de passer d'une façon continue, de l'attaque désordonnée du métal à son polissage électrolytique, lorsque la concentration de l'acide sulfurique varie.

Le tracé potentiostatique de la courbe courant-tension du nickel révèle l'existence de deux domaines de tensions où le métal subit une dissolution anodique. Le premier, dit d'activité, est situé entre le dégagement d'hydrogène et la passivité; le second, dit de transpassivité, commence à des tensions anodiques supérieures à 1 V par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl (E. C. S.) et précède le dégagement d'oxygène.

En utilisant une électrode à disque tournant, on trouve que la courbe courant-tension n'est pas sensiblement modifiée tant que la concentration en acide est inférieure à 4 N. A partir d'une concentration de 8 N on observe dans la zone d'activité un palier où le courant prend une valeur I_A (5). Les courbes 1 *a*, 2 *a* et 3 *a* de la figure 1 ont été obtenues à 25°C avec des disques de nickel de 4 mm de diamètre et correspondent respectivement à des concentrations de 8, 12 et 24 N; elles montrent que, dans

un certain domaine de vitesses, le courant I_A est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation Ω de l'électrode et donc régi essentiellement par la diffusion convective [(6), (7)].

Dans le domaine de la transpassivité, la rotation de l'électrode ne déforme sensiblement la courbe courant-tension que lorsque la concentration est supérieure à 8 N. La courbe courant-tension présente encore un palier de courant dont la valeur I_T est proportionnelle à $\Omega^{1/2}$ jusqu'à 2 000 t/mn environ, puis devient indépendante de Ω, ce qui signifie alors que I_T n'est plus déterminé par la diffusion. Les courbes 1 *t*, 2 *t* et 3 *t* de la figure 1, obtenues à des concentrations de 8, 12 et 24 N illustrent ces résultats et montrent que les courants I_A et I_T sont égaux lorsqu'ils sont limités par la diffusion convective.

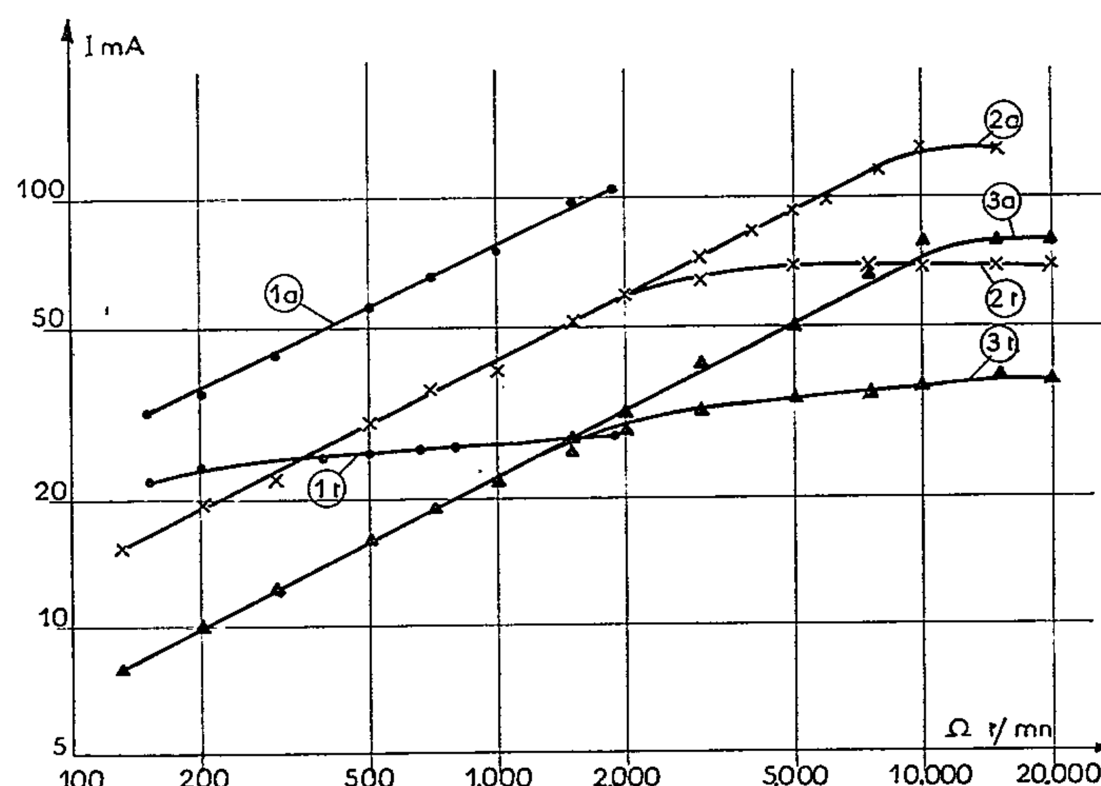


Fig. 1. — Influence de la vitesse de rotation Ω de l'électrode sur les courants correspondant aux paliers de l'activité (courbes *a*) et de la transpassivité (courbes *t*) du nickel. Électrolyte : H_2SO_4, (1), 8 N; (2), 12 N; (3), 24 N.

L'examen au microscope électronique de répliques de carbone préparées sur des électrodes polarisées à des tensions correspondant au domaine de la transpassivité montre que l'état de surface du nickel est étroitement lié à la concentration en acide de l'électrolyte. Pour des concentrations inférieures à 8 N, où le courant de dissolution anodique n'est pas déterminé par la diffusion convective, on observe une corrosion localisée aux joints de grains (*fig.* 2 *a*); il apparaît en outre des figures de corrosion à l'intérieur des grains.

Lorsque la concentration est supérieure à 8 N, l'attaque devient généralisée (*fig.* 2 *b*) mais son aspect ne dépend plus de l'orientation cristalline des grains. A partir d'une concentration de 20 N, l'attaque désordonnée du nickel cesse et la dissolution anodique s'accompagne d'un polissage électrolytique (*fig.* 2 *c*). Le nivellement a donc lieu dès que le courant de dissolution anodique est déterminé par la diffusion convective. Il en est de même quand on observe des répliques provenant d'une électrode

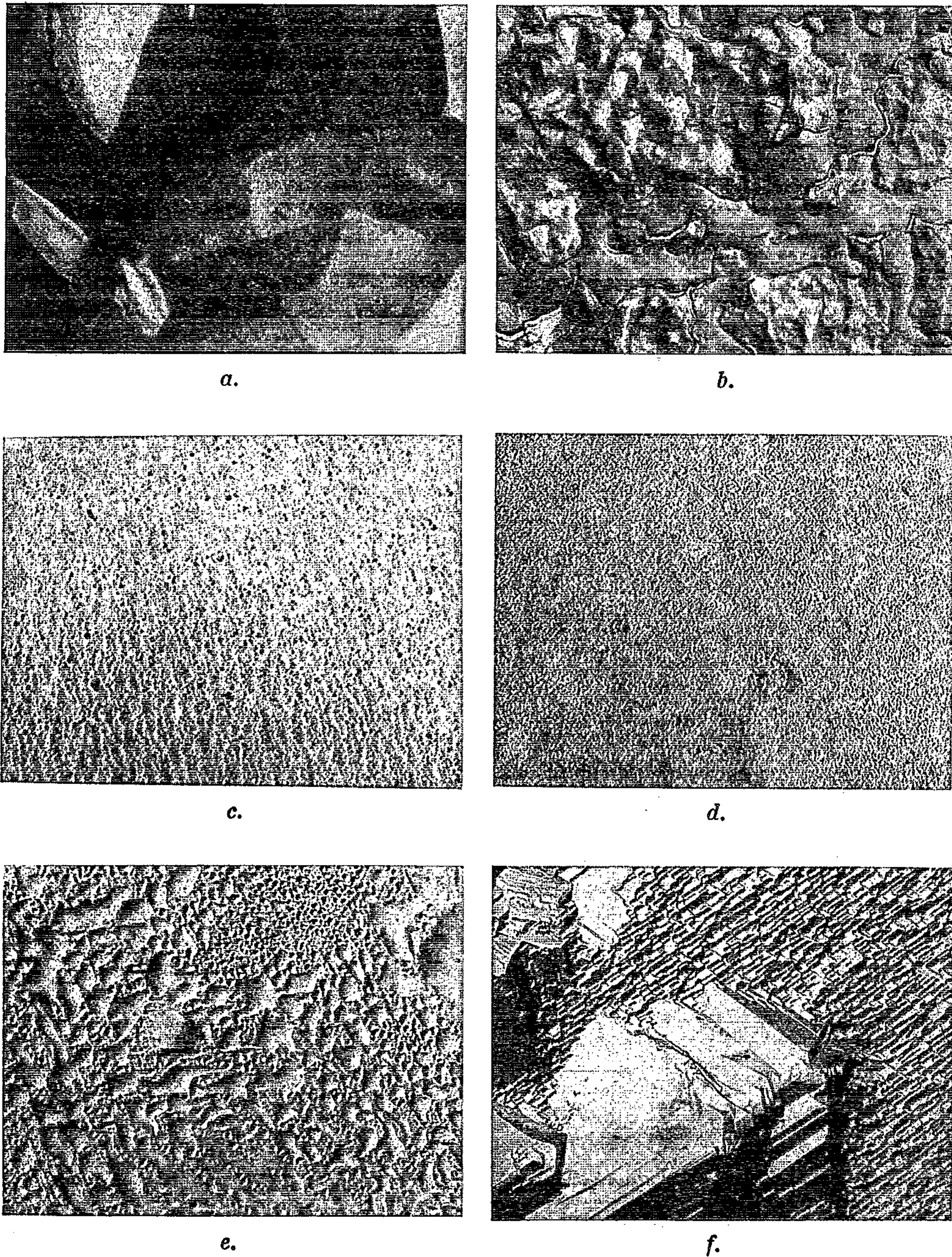


Fig. 2. — Observation au microscope électronique de répliques de carbone préparées après traitement électrolytique du nickel (G × 10 000).

(*a*) Électrode immobile; H_2SO_4, 8 N, V = 1,5 V/E. C. S.
(*b*) » » ; H_2SO_4, 12 N, V = 1,5 V/E. C. S.
(*c*) » » ; H_2SO_4, 24 N, V = 1,5 V/E. C. S.
(*d*) » tournante; Ω = 1900 t/mn, H_2SO_4, 24 N, V = 1,5 V/E. C. S.
(*e*) » » ; Ω = 10 000 t/mn, H_2SO_4, 24 N, V = 1,5 V/E. C. S.
(*f*) » immobile; H_2SO_4, 24 N, V = 0,15V/E. C. S.

à disque tournant. Le polissage électrolytique du nickel persiste jusqu'à une vitesse de rotation voisine de 2 000 t/mn comme on peut le voir sur la figure 2 *d*, obtenue après polarisation à 1,5 V/E. C. S. d'une électrode tournant à 1900 t/mn dans une solution de concentration 24 N. A une vitesse supérieure à 2 000 t/mn, pour laquelle le courant I_T n'est plus entièrement limité par la diffusion convective (courbe 3 *t*, *fig.* 1), on constate une régression du nivellement. Ainsi la figure 2 *e* correspond aux mêmes conditions de tension et de concentration que la figure 2 *d*, mais la vitesse de rotation a été portée à 10 000 t/mn.

Dans le domaine d'activité, nous avons toujours observé, quelle que soit la concentration de l'acide sulfurique, une corrosion intragranulaire dont le faciès est lié à l'orientation cristalline des grains. La figure 2 *f* est relative à une expérience réalisée avec un électrolyte de concentration 24 N; la surface de nickel présente de nombreuses marches d'attaque et des figures de corrosion. Or l'identité des courants I_A et I_T et l'examen microscopique de l'électrode au cours de l'électrolyse indiquent que c'est la diffusion de la même espèce qui limite la vitesse de la dissolution anodique du nickel dans les domaines d'activité et de transpassivité ([5]). L'intervention de cette diffusion est donc insuffisante pour entraîner un phénomène de nivellement dans le domaine d'activité. Il faut tenir compte d'autres paramètres, telle la tension anodique, dont la seule variation permet de passer de la corrosion au polissage du nickel.

(*) Séance du 10 mai 1965.
([1]) J. Edwards, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 223 C.
([2]) C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 225.
([3]) S. I. Krichmar, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 144, 1962, p. 833.
([4]) S. I. Krichmar, *Zh. Prikl. Khim. S. S. S. R.*, 37, 1964, p. 2244.
([5]) I. Epelboin et M. Keddam, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 137.
([6]) V. G. Levitch, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New-York, 1962.
([7]) M. Daguenet et D. Schuhmann, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2811.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'existence d'une variété allotropique* U_3Si *cubique dans le système uranium-silicium.* Note (*) de MM. **Pierre L. Blum, Georges Silvestre** et **Henri Vaugoyeau**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude par analyse thermique différentielle, dilatométrie et diffraction des rayons X à haute température d'alliages d'uranium et de silicium contenant le composé δU_3Si, révèle l'existence d'une transition quadratique ⇌ cubique à 765 ± 3°C. La phase nouvelle, δ', est isostructurale de Cu_3Au I et son domaine de stabilité s'étend jusqu'à 930°C, température de décomposition péritectoïde de U_3Si.

Le composé δU_3Si cristallise dans le groupe de symétrie quadratique I $4/mcm$ avec les paramètres $a = 6{,}030$ Å et $c = 8{,}696$ Å ([1]). Il existe en équilibre respectivement avec l'uranium et U_3Si_2, dans tout le domaine de composition atomique compris entre o et 40 % de silicium ([2]).

Les échantillons étudiés sont préparés à partir des éléments purs par fusion à l'arc sous pression réduite d'argon purifié; les lingots obtenus sont ensuite traités à 800°C sous vide pendant quelques dizaines d'heures afin de permettre à la réaction péritectoïde de formation de U_3Si de se produire et de s'achever.

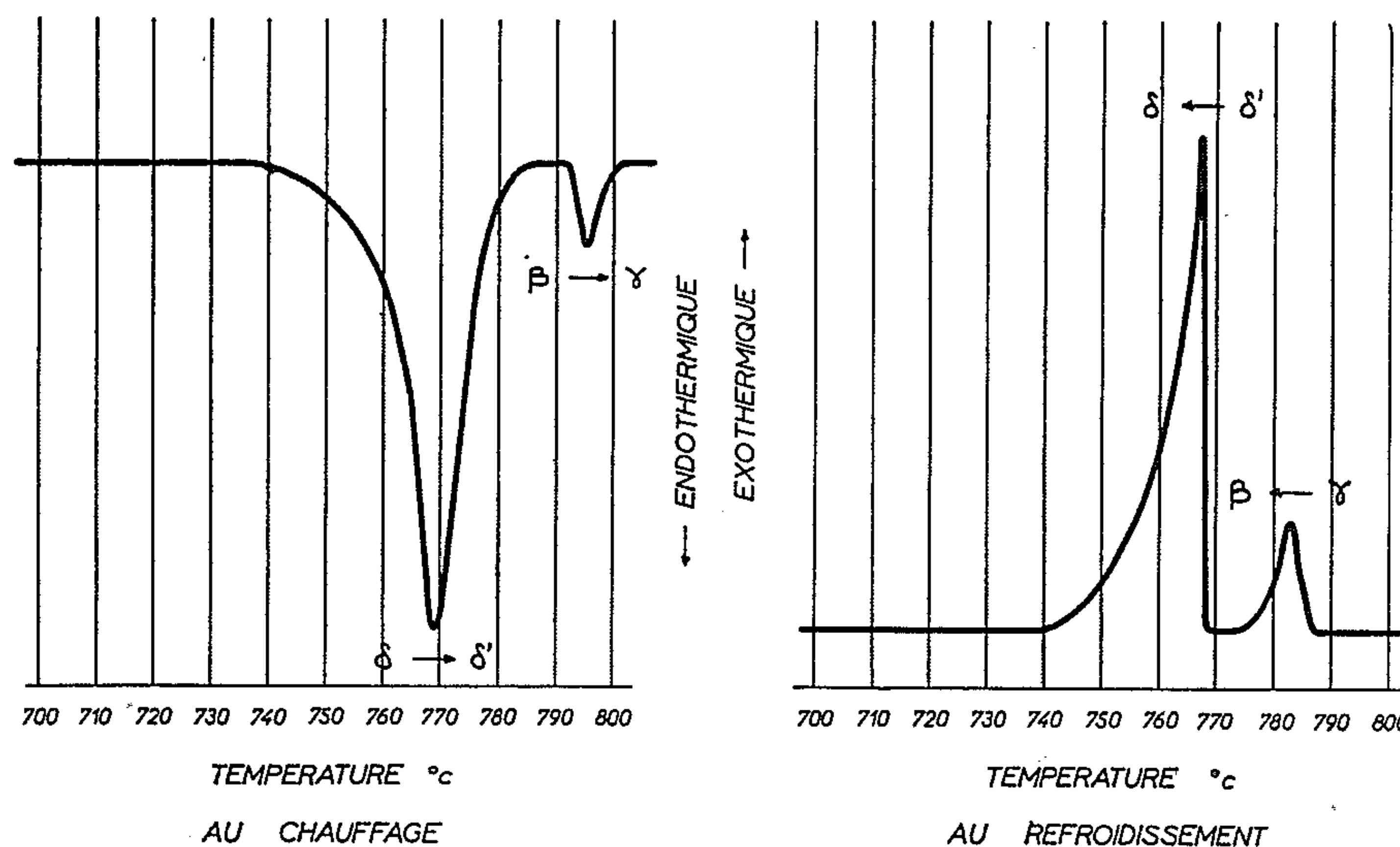


Fig. 1.

Des spécimens renfermant des proportions variables de δU_3Si, soumis à l'analyse thermique différentielle (A. T. D.), révèlent l'existence d'un phénomène thermique net, quoique d'amplitude très faible, proportionnelle à la teneur en U_3Si de l'alliage. La figure 1 montre un enregistrement A. T. D. caractéristique d'un échantillon contenant encore un peu d'uranium métallique. On y distingue, au chauffage, un phénomène endothermique dont le départ est lent et dont la vitesse maximale se

situe vers 765°C; au refroidissement, on observe un pic exothermique qui démarre brusquement à 768°C.

Ces premiers résultats conduisent à attribuer l'origine des phénomènes observés au composé U_3Si qui serait le siège d'un changement de phase. L'étude dilatométrique d'un barreau de U_3Si entre la température ambiante et 930°C confirme cette hypothèse. Sur l'enregistrement de la dilatation absolue de l'échantillon, on relève, vers 765°C, un changement

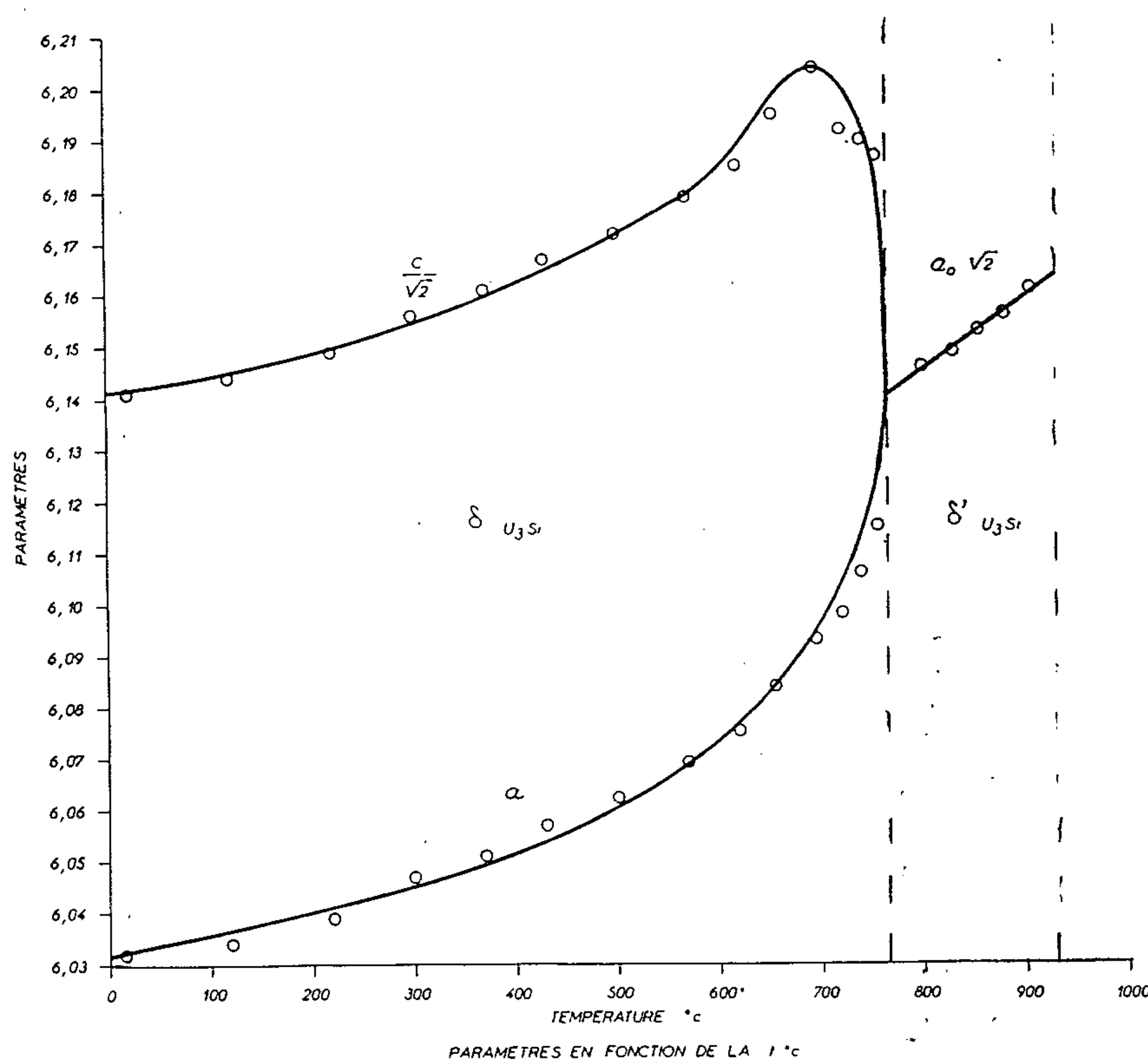


Fig. 2.

de pente, caractéristique d'une transformation qui s'effectue avec une variation de volume minime de l'ordre de 0,015 %. La variation du coefficient de dilatation linéaire α en fonction de la température est obtenue par dérivation de la courbe de dilatation absolue. On trouve respectivement les deux relations : $\alpha_0^{760°C} = (0{,}0171\, t + 8{,}7).10^{-6}$ pour la phase δU_3Si, et $\alpha_{770}^{930°C} = Cte = 17{,}2.10^{-6}$ après la transformation.

Outre qu'elle confirme les résultats de l'A. T. D. et de la dilatométrie, l'étude par diffraction des rayons X permet d'élucider la nature du phénomène observé. Les clichés sont obtenus dans une chambre à haute température U. N. I.C.A.M. (3), les échantillons étant constitués de petits bâtonnets massifs enfermés dans des capillaires de silice scellés ensuite sous vide secondaire.

De l'examen des diagrammes Debye-Scherrer réalisés entre la température ambiante et 930°C, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

— Dans l'intervalle de température compris entre 20 et 765°C, la phase stable est la phase quadratique δU_3Si.

— A 765°C environ, on assiste à un changement de phase : δU_3Si se transforme en une phase cubique du type Cu_3Au I. Dans cette structure

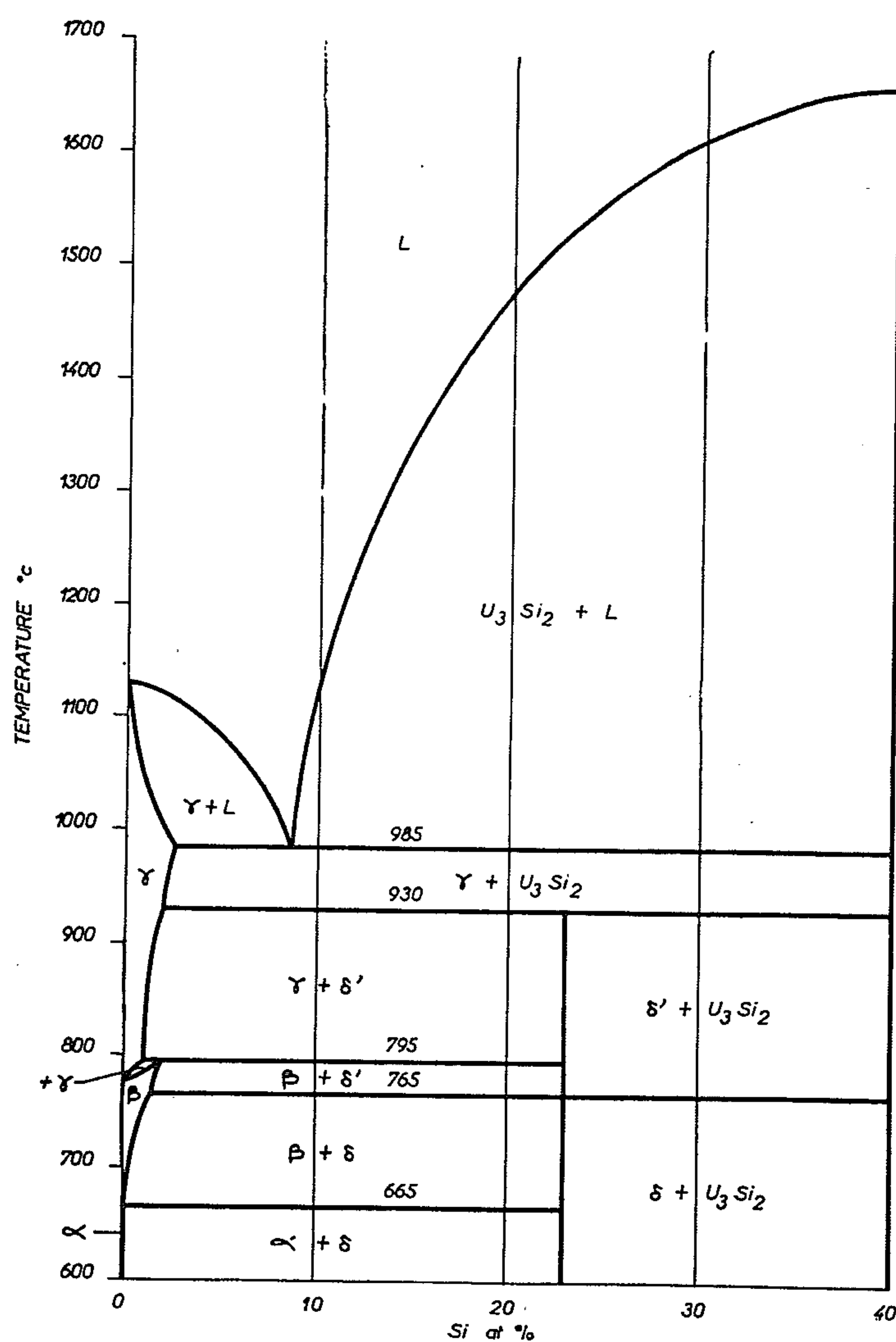


Fig. 3.

les atomes de silicium occupent les positions (0, 0, 0) et les atomes d'uranium les positions (0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0). Cette phase, que nous nous proposons de dénommer $\delta' U_3Si$, est stable jusqu'à 930°C, température de décomposition péritectoïde de U_3Si. Son paramètre de réseau est $a_0 = 4{,}346$ Å à 780°C.

— Le rapport c/a de δU_3Si reste constant et égal à 1,442 dans tout l'intervalle de température compris entre la température ordinaire

et 700°C. A partir de cette température, on observe une évolution progressive de ce rapport qui atteint la valeur $\sqrt{2}$ à la température de transition, ce qui signifie que la maille de δU_3Si devient cubique au moment de la transformation. Cette particularité est illustrée par la figure 2 qui représente la variation des paramètres des deux phases en fonction de la température.

D'autre part, l'examen aux rayons X indique qu'aucune trempe, même extrêmement brutale, ne permet de conserver la phase δ' à la température ambiante.

En définitive, la transformation allotropique consiste en une simple translation des atomes d'uranium dont le paramètre X passe rapidement entre 740 et 765°C de la valeur 0,231 à la valeur 0,250 dans une maille déjà approximativement cubique. La comparaison des intensités d'un certain nombre de réflexions de la phase δU_3Si montre, en effet, que le paramètre X reste inchangé jusqu'au voisinage de la température de transition.

En résumé, l'ensemble des phénomènes observés montre que la transformation allotropique $\delta \rightleftharpoons \delta'$ possède tous les caractères d'une transformation du deuxième ordre. Pour tenir compte de l'existence de cette nouvelle transition, il est nécessaire de modifier le diagramme d'équilibre uranium-silicium dans le domaine intéressé, diagramme qui revêtira alors l'aspect représenté sur la figure 3.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 94.

(2) A. R. Kauffmann, B. Cullity et G. Bitsianes, *Trans. A. I. M. E.*, 209, 1957, p. 23.

(3) J. Laugier et P. L. Blum, Rapport C. E. A. n° 2426, 1964.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie*, B. P. n° 269.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Différents processus d'absorption d'énergie d'une fonte grise soumise à des sollicitations cycliques répétées.* Note (*) de Mme ÉLISABETH PLÉNARD et M. JEAN CHAPOUTHIER, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude comparée de l'influence de la fréquence et de l'intensité maximale de contraintes cycliques sur l'énergie absorbée par la fonte grise, permet de délimiter les domaines de contraintes correspondant à l'action prépondérante d'un des phénomènes suivants :

— magnétique et élastoplastique (frottement solide au contact graphite-matrice et dislocation);
— élastoplastique seul;
— viscoplastique (strictions locales de la matrice).

Un matériau soumis à des contraintes cycliques absorbe spontanément une certaine quantité d'énergie (ΔW) par cycle et par unité de volume, variable selon l'intensité de la contrainte. Dans le cas de la fonte grise à graphite lamellaire, matériau à deux phases, on a recherché la forme

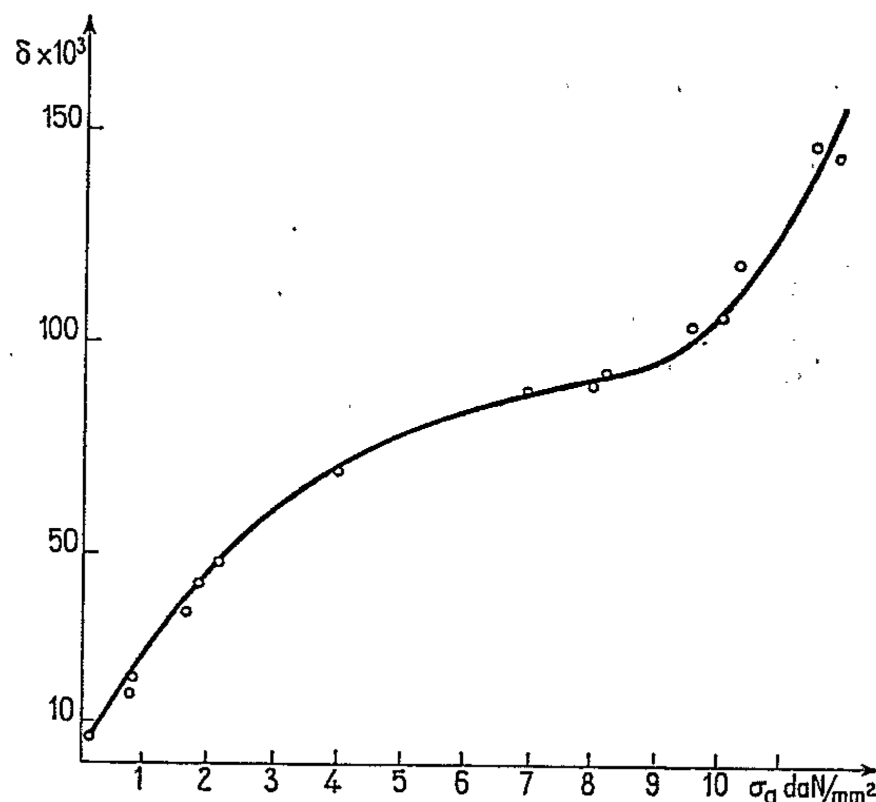


Fig. 1. — Décrément (δ) de l'amplitude des déformations en fonction de l'intensité (σ_a) des contraintes cycliques alternées.

de la relation liant ΔW et la valeur maximale σ_a d'une contrainte cyclique alternée symétrique. Cette relation est d'un grand intérêt car on sait que lorsqu'elle est de la forme

$$\Delta W = J\sigma_a^n \qquad (J = Cte), \tag{1}$$

la valeur de l'exposant n est caractéristique de la nature de certaines causes d'absorption d'énergie ou encore de celle des déformations correspondantes.

La forme de la loi $\Delta W = f(\sigma_a)$ a été obtenue expérimentalement (*fig.* 1) en mesurant le décrément δ d'oscillations de résonance en traction-compression, librement amorties et en tenant compte de la relation

$$\Delta W = \frac{\delta \sigma_a^2}{E} \qquad (E = \text{module d'Young}). \tag{2}$$

Les mesures ont été faites sur une fonte F_t 22 avec le vibrophore Amsler. Cette méthode a pu être utilisée parce que la capacité d'amortissement de la fonte grise est 30 à 100 fois plus élevée que celle de l'appareil. Exprimée en coordonnées logarithmiques (*fig.* 2) la courbe $\Delta W = f(\sigma_a)$

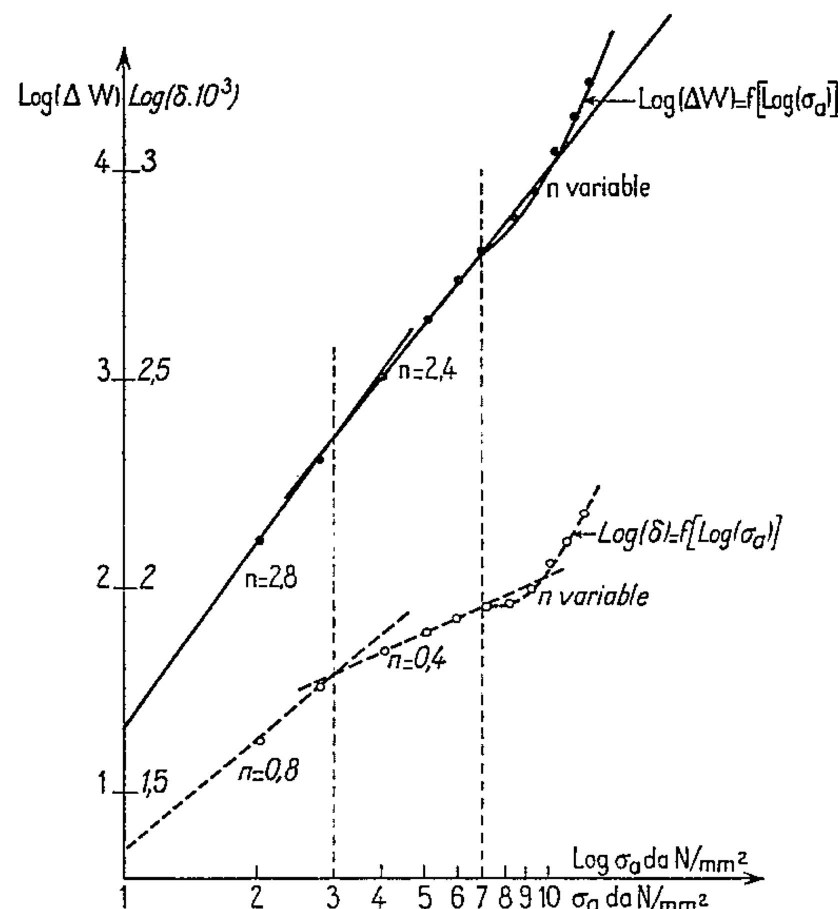


Fig. 2. — Énergie abordée (ΔW) par cycle et par unité de volume en fonction de σ_a (coordonnées logarithmiques).

présente trois parties nettement distinctes, séparées entre elles par deux valeurs caractéristiques de σ_a :

pour $0 < \sigma_a < 3$ daN/mm², segment de droite de pente $n = 2{,}8$;

pour 3 daN/mm² $< \sigma_a < 7$ daN/mm², segment de droite de pente $n = 2{,}4$;

pour 7 daN/mm² $< \sigma_a$, courbe d'allure croissante.

La relation $\Delta W = f(\sigma_a)$ est donc bien de la forme $\Delta W = J.\sigma_a^n$ tant que σ_a reste inférieur à 7 daN/mm².

Avant d'interpréter ces résultats rappelons que les principales causes d'absorption d'énergie susceptibles d'exister dans le cas des fontes grises sont les suivantes :

— aux faibles contraintes (domaine élastoplastique) :

— frottement solide et magnétoélasticité, ces deux phénomènes correspondent à une valeur de l'exposant n égale à 3;

— plasticité provenant des déplacements limités des dislocations (n très légèrement supérieur à 2);

— aux fortes contraintes (domaine viscoplastique) :

— plasticité visqueuse provenant des grands mouvements des dislocations ou de leur « montée » (n continuellement croissant avec la contrainte).

Dans la fonte étudiée, l'interprétation des trois parties de la courbe expérimentale montre que toutes ces causes d'absorption d'énergie se manifestent à des degrés divers et prennent des importances relatives différentes selon les valeurs de σ_a.

a. Partie droite, de pente 2,8. — Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont montré que l'hypothèse d'un frottement solide aux interfaces graphite-matrice, permet d'interpréter correctement les déformations de la fonte

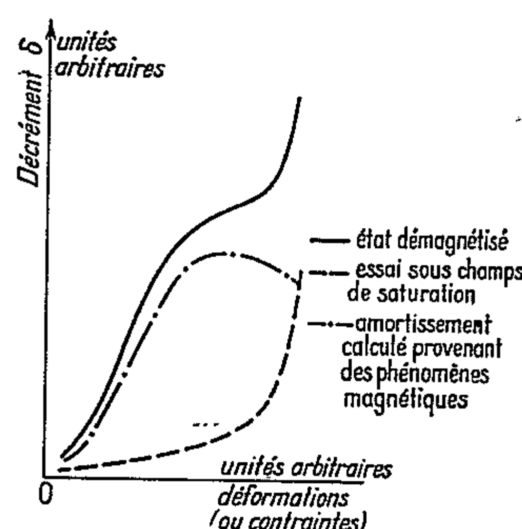


Fig. 3. — Influence d'un champ magnétique sur les variations de l'amortissement avec la contrainte dans le cas d'un matériau ferromagnétique [d'après (3)].

aux contraintes faibles. En outre, on sait qu'il existe dans la matrice des fontes ainsi que dans le graphite, des dislocations dont les mouvements absorbent de l'énergie; la combinaison de ces deux phénomènes explique donc bien la valeur de l'exposant n comprise entre 2 et 3.

b. Partie droite, de pente 2,4. — Le passage brusque de $n = 2{,}8$ à $n = 2{,}4$ peut s'interpréter pour sa part, grâce à l'hypothèse de l'intervention supplémentaire de phénomènes magnétiques puisque l'absorption d'énergie d'origine magnétique présente en fonction de σ_a une courbe à maximum (3) (*fig.* 3). Tant que σ_a reste inférieur à 3 daN/mm², une partie de l'énergie mécanique fournie est absorbée par le mouvement des domaines de Weiss de la matrice qui tendent à s'orienter sous l'action de la contrainte, de la même façon que sous l'action d'un champ magnétique (4). Lorsque σ_a dépasse 3 daN/mm² les causes magnétiques d'absorption d'énergie deviennent relativement moins importantes et l'exposant n de la relation (1) prend une valeur plus faible égale à 2,4.

c. Partie courbe, d'allure croissante. — Lorsque σ_a dépasse 7 daN/mm² l'exposant n augmente constamment avec σ_a et prend des valeurs très supérieures à 3. On peut penser que des déformations viscoplastiques

commencent à apparaître à partir de strictions locales dans la matrice, par exemple aux extrémités des lamelles de graphite. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'étude de l'influence de la fréquence des sollicitations sur l'énergie absorbée. En effet, le dépouillement statistique de nombreux essais correspondant à des fréquences comprises entre 80 et 200 Hz a montré que c'est précisément à partir de 7 daN/mm² que la fréquence agit sur δ (*fig.* 4).

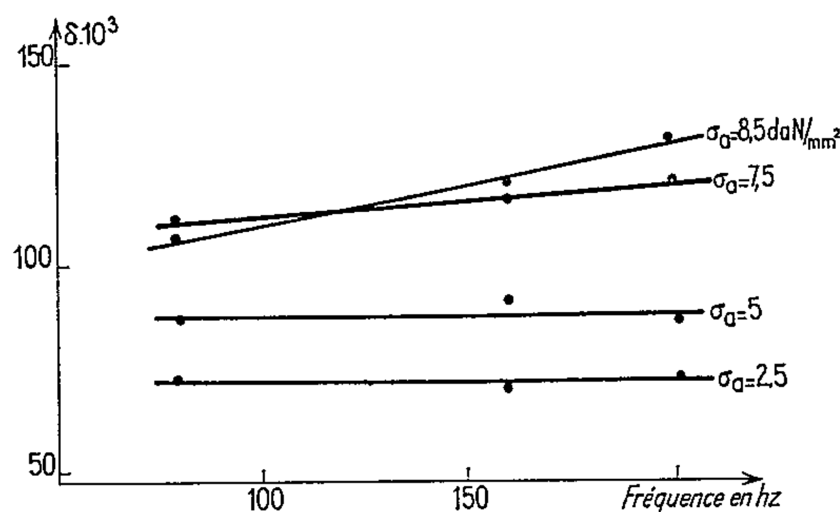


Fig. 4. — Décrément (δ) et fréquence des sollicitations pour diverses valeurs de σ_a.

Cette valeur particulière de $\sigma_a = 7$ daN/mm² pour la fonte étudiée prend donc une signification théorique et pratique importante surtout si l'on remarque qu'elle est inférieure à la limite de fatigue trouvée par ailleurs égale à 8,3 daN/mm² pour les mêmes conditions de sollicitations.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) E. PLÉNARD, *Considérations sur le comportement élastique des fontes grises en fonction de leur structure* (*Thèse de Docteur-Ingénieur*, janvier 1959, Paris, p. 149).

(2) B. PERSOZ, *Rheologica Acta*, nos 2-3, 1058, p. 90-96.

(3) K. M. ENTWISTLE, *Revue de Métallurgie* (Mémoires scientifiques), 56, no 2, 1959, p. 224-230.

(4) A. KARAMARA, *Prace Instytutu Odlewbictwa*, no 1, 1957, p. 81-111.

(*Laboratoire du Centre technique de la Fonderie,*
44, avenue de la Division-Leclerc, Sèvres, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de l'Institut Supérieur des Matériaux*
et de la Construction mécanique,
4, rue Gambetta, Saint-Ouen, Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mouillabilité du polytétrafluoroéthylène et du polytétrafluoroéthylène greffé au poly-(acide acrylique).* Note (*) de M. **Peter Seidler** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, transmise par M. Georges Champetier.

On a étudié la variation de la tension d'adhésion eau-polytétrafluoroéthylène avec le taux de greffage superficiel de poly-(acide acrylique). On a trouvé que la mouillabilité et l'hystérésis du mouillage augmentent.

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un corps extrêmement hydrophobe. En greffant à sa surface un corps hydrophile, l'acide acrylique, on pouvait espérer de le rendre mouillable par l'eau, tout en sauvegardant les autres propriétés du PTFE.

Expérimentation et résultats. — Pour étudier les variations de la constitution de la surface et de la mouillabilité du PTFE entraînées par de faibles taux de greffage, nous avons déterminé la tension d'adhésion τ_{SL} PTFE-eau par le tensiomètre de Guastalla ([1]).

Pour chaque échantillon greffé ou non, nous avons tracé un « cycle de mouillage » ([1]) et à partir des valeurs obtenues par extrapolation graphique nous avons déterminé les tensions d'adhésion de recul et d'avancement en dynes par centimètre. La figure montre un tel cycle pour le système PTFE-eau.

Nos expériences ont été effectuées sur des tronçons de tubes en PTFE (« Algoflon » de la Société Montecatini) de circonférences intérieures et extérieures respectivement égales à 2,63 et 2,87 cm. La longueur du tronçon était de 3 cm. Ces tubes étaient obtenus par extrusion.

Nous avons utilisé une méthode radiochimique de greffage pour transformer la surface du PTFE. Cette méthode est décrite ailleurs ([2]). Les impuretés grasses, adsorbées par les échantillons, qui pourraient gêner considérablement la détermination de la tension d'adhésion, étaient soigneusement éliminées par extraction à l'acétone dans un extracteur Soxhlet pendant 5 h. Les échantillons étaient gardés sous l'eau tridistillée dans des récipients fermés jusqu'au moment de la mesure de la tension d'adhésion.

L'effet des divers traitements sur la mouillabilité des échantillons étudiés a été déterminé en mesurant les tensions d'adhésion de ceux-ci avant et après chaque traitement : dégazage avant le greffage ou greffage. Nous avons également étudié le changement de la mouillabilité dû à une éventuelle contamination entraînée par simple manipulation des échantillons. Les valeurs obtenues se trouvent dans le tableau I. Les angles de raccordement ont été calculés à l'aide de l'expression suivante :

$$\tau_{SL} = \gamma_L \cos\theta.$$

TABLEAU I.

Angles de raccordement du PTFE traité
(traitement : *m*, manipulation; *d*, dégazage;
les chiffres indiquent les temps d'irradiation à une intensité de 25 rad/mn).
$\frac{P_0}{P}$ représente le taux de greffage,
c'est-à-dire le quotient du poids de l'échantillon traité P et du poids initial P_0.

Nos	PTFE θ_A.	PTFE θ_R.	Traitement.	$\frac{P_0}{P}$.	PTFE traité. θ_A.	PTFE traité. θ_R.	Délai de mesure (jours).
36.....	122	83	*m*	<1,05	122	77	1
31.....	120	79	*m*	»	120	76	1
39.....	120	82	*m*	»	–	71	1
32.....	119	79	*m*	»	115	68	1
33.....	121	83	*d*	»	117	39	1
34.....	122	82	*d*	»	112	34	1
35.....	119	81	1 mn	»	111	36	1
37.....	122	81	2 »	»	114	31	1
38.....	120	80	5 »	»	115	47	1
41.....	121	83	1 h 40 mn	»	111	33	1
42.....	120	83	16 h	1,8	114	41	1
1.....	121	78	*m*	<1,05	116	81	1
					112	80	2
					120	89	5
2.....	122	80	*d*	»	115	70	1
					112	70	2
					112	81	5
4.....	122	81	2 h	»	114	54	1
5.....	121	83	3 »	»	108	45	1
6.....	121	78	4 »	»	114	54	1
7.....	120	77	5 »	»	101	43	1
8.....	120	79	8 »	»	113	67	1
					104	56	5
3.....	122	82	10 »	1,4	113	37	1
19.....	–	–	28 h	3,2	79	38	1
18.....	–	–	35 »	5,1	79	37	1
23.....	–	–	90	14,3	74	35	1

Nos résultats ont montré que θ est diminué considérablement par suite du greffage de l'acide acrylique. Néanmoins un simple dégazage sous vide du PTFE entraîne déjà une diminution de l'angle de raccordement de recul θ_R comparable à celle obtenue après greffage de quantités d'acide acrylique mesurables (par pesée). Cet effet pourrait être mis en relation avec la rugosité superficielle de notre échantillon ([3]). Enfin seuls les échantillons fortement greffés montrent une diminution sensible de l'angle de raccordement d'avancement θ_A. Nous sommes amenés à classer nos

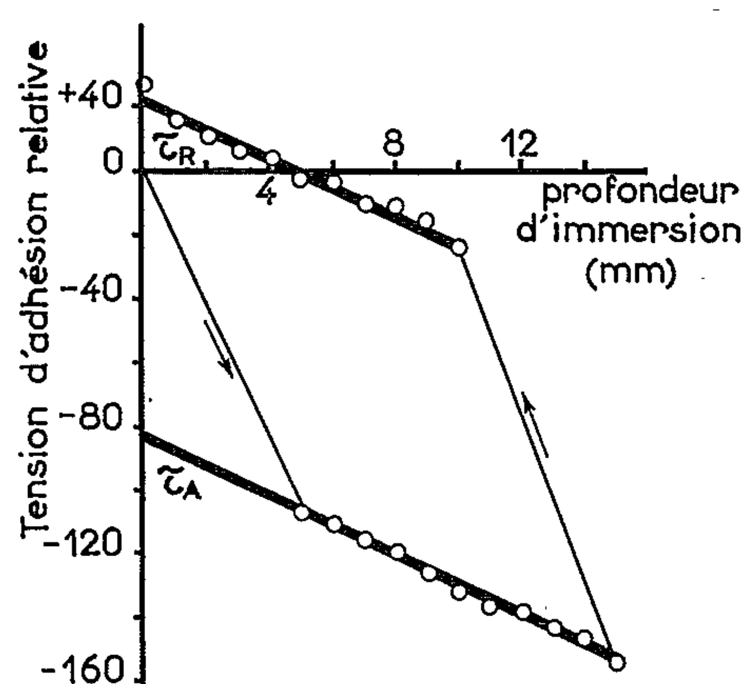
résultats en trois différents groupes selon la nature de l'échantillon : PTFE non greffé, PTFE peu greffé ou PTFE fortement greffé; ces résultats sont représentés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Changement de la mouillabilité du PTFE greffé à l'acide acrylique.

	θ_A.	θ_R.	$\theta_A - \theta_R$.	θ_M.
1. PTFE non greffé	121±2	81±2	40	101
2. PTFE peu greffé	108±7	45±10	73	82
3. PTFE fortement greffé.......	81±	45±10	36	63

En les comparant on constate que l'angle de raccordement moyen θ_M, défini avec Adam ([4]), diminue de 38°, tandis qu'un abaissement de 56°



Cycle de mouillage. PTFE non greffé-eau.

peut être atteint après traitement de la surface du PTFE au sodium en solution dans l'ammoniac liquide ([5]).

Discussion et conclusion. — Notre étude a été entreprise dans l'espoir de mettre en évidence une relation quantitative entre le taux de greffage du poly-(acide acrylique) à la surface du PTFE et la tension d'adhésion avec l'eau. Bien que la mesure de la tension d'adhésion eau/PTFE non traité soit possible, pour les surfaces du PTFE greffé cette mesure s'est avérée difficile (instabilité de l'état superficiel et mauvaise reproductibilité), car ces surfaces sont attaquées par l'eau qui nous sert de liquide de référence.

Cependant nous avons pu constater, du moins qualitativement, que le dégazage et le greffage par irradiation d'un échantillon de PTFE entraînent l'augmentation peu reproductible de sa mouillabilité et la variation de l'hystérésis de mouillage.

Une dose d'irradiation supérieure à 10^4 rad rend hydrophile la surface du PTFE. Celle-ci possède alors de l'affinité pour les colorants basiques.

A partir de l'ensemble de nos résultats nous concluons que le greffage du poly-(acide acrylique) confère un caractère hydrophile au PTFE et que l'amorçage de ce greffage, dans les conditions de nos expériences n'a pas lieu d'une manière uniforme et contrôlable.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) J. Guastalla, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*, London, 1957, p. 143.

(2) A. Chapiro et P. Seidler, *J. European Polymer Sc.* (sous presse).

(3) R. E. Johnson et R. H. Dettre, *Proc. Symp. Contact Angle, Advances in Chemistry Series*, 43, 1964, p. 112.

(4) N. K. Adam, *Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford University Press, 1941.

(5) A. J. G. Allan, *J. Polymer Sc.*, 24, 1957, p. 461.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la réticulation et de la température sur le fluage de copolymères polyesters insaturés-styrolène.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Rosso** et **Bernard Persoz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les expériences de fluage ont porté sur une série de succino-fumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène. Les résultats obtenus dans la zone de transition et dans le domaine de linéarité ont permis, en appliquant le principe de superposition WLF, de déterminer, pour chacun des composés, une courbe maîtresse de fluage et une relation de dépendance temps-température. Ces courbes maîtresses peuvent être traduites par des équations générales dépendant du temps, du nombre de portions de chaînes du réseau comprises entre deux nœuds de réticulation et de la teneur en styrolène.

Les éprouvettes des copolymères succino-fumarates de diéthylène-glycol-styrolène dont la préparation a déjà été décrite [1] sont soumises à diverses forces de traction dans des machines de fluage à température constante.

Si, à l'état caoutchoutique et dans la zone de transition, ces matériaux obéissent au principe de superposition de Boltzmann pratiquement jusqu'à la rupture, il n'en est pas de même lorsqu'ils sont à l'état vitreux. Dans ce cas leur limite de linéarité s'exprime par une valeur à peu près constante de l'allongement : 17.10^{-3}. Les résultats qui suivent ne concernent que leur comportement linéaire.

A chaque température absolue T, la fonction fluage est définie par la déformation $\varepsilon(t)$ à l'instant t, rapportée à la contrainte constante σ_0 appliquée :

$$f(\mathrm{T}, t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma}.$$

Pour un même produit, les différentes courbes de $\log f(\mathrm{T}, t)$ tracées en fonction de $\log t$ sont superposables par deux translations, ce qui revient à définir une courbe maîtresse relative à une température de référence T_0, couvrant un intervalle de temps beaucoup plus étendu que les courbes individuelles.

La translation selon l'axe des ordonnées revient à multiplier $f(\mathrm{T}, t)$ par le rapport T/T_0, tandis que l'autre translation consiste à multiplier le temps t par un facteur a_T, fonction des deux températures T et T_0 [(2), (3)] :

$$\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0} f(\mathrm{T}, a_\mathrm{T} t) = f(\mathrm{T}_0, t).$$

La figure 1 représente les courbes maîtresses obtenues à la température $\mathrm{T}_0 = 358^\circ\mathrm{K}$ pour différentes valeurs de m et pour $s = 1{,}2$ et $1/b = 10$.

m et s sont respectivement les proportions moléculaires d'acide insaturé et de styrolène par rapport à la quantité totale d'acide. $1/b$ est le nombre moyen de motifs acides composant une chaîne de polyester. Un phénomène

d'écoulement visqueux apparaît pour $m = b = 0,1$, la réticulation n'étant pas susceptible d'être tridimensionnelle pour cette valeur.

Pour $m > b$, la réticulation impose une limite supérieure $\sigma_0 f(T, \infty)$ aux déformations selon une expression déjà indiquée [1]. Par contre pour l'ensemble des produits, la fonction fluage pour $t \to 0$ tend vers

$$f(T, 0) = \frac{2,36.10^{-8}}{T} \quad \text{(C.G.S).}$$

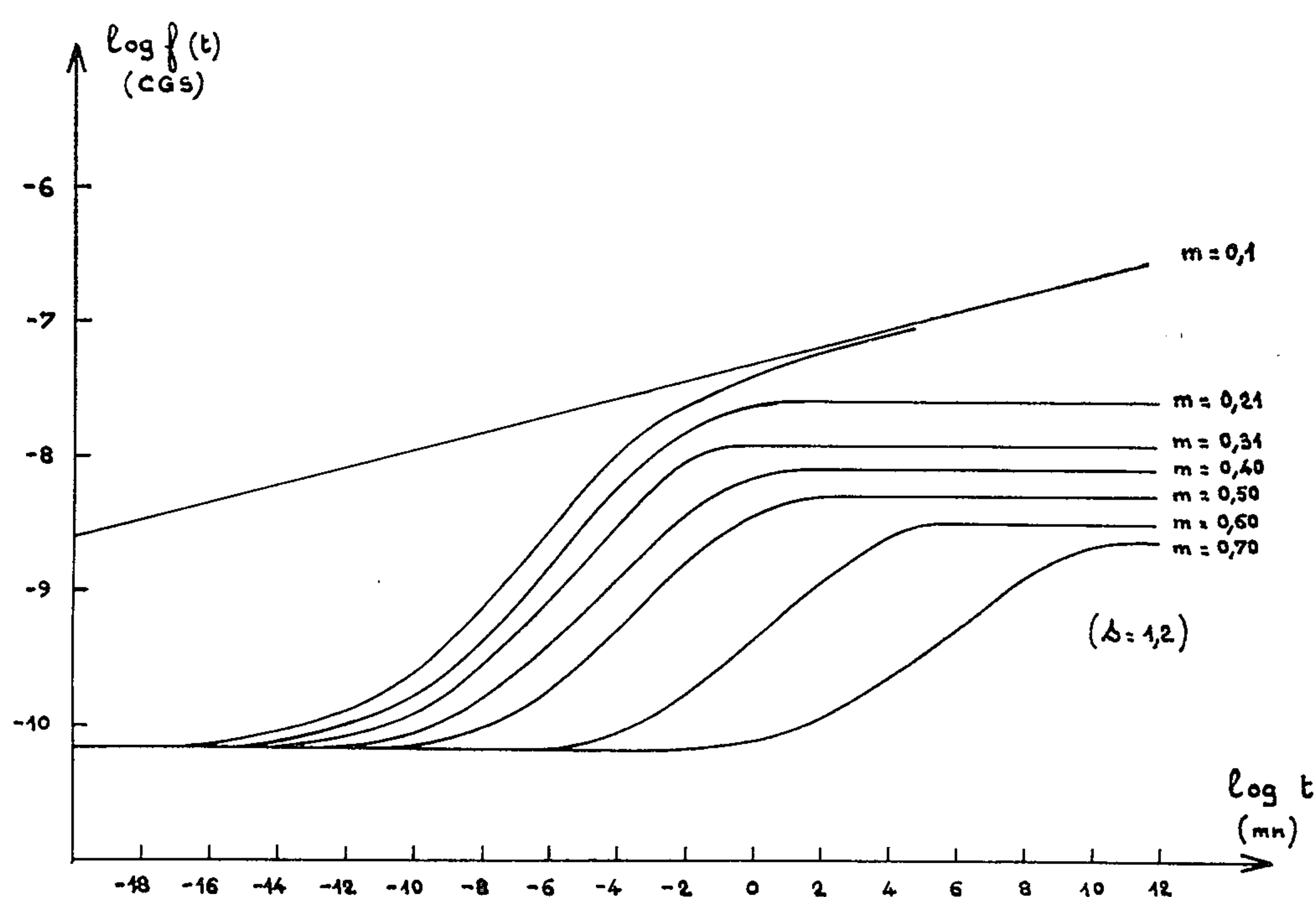


Fig. 1.

Entre ces deux extrêmes les fonctions de fluage des différents composés ont pu être réduites à une forme unique, en posant

$$M(T, t) = \frac{f(T, t) - f(T, 0)}{f(T, \infty) - f(T, 0)}.$$

Pour les petites valeurs de t, cette fonction est proportionnelle à $t^{0,3}$. Parmi les développements en série du type

$$M(x) = \sum_i J_i(1 - e^{-\lambda_i x})$$

qui rendent compte de ce fluage initialement parabolique, il en a été choisi un rapidement convergent, auquel ont été ajoutés quelques termes correspondant aux temps de retard élevés.

Les variations de la fonction $M(x)$ sont indiquées en coordonnées logarithmiques par la courbe de la figure 2 sur laquelle sont portés aussi les points provenant des courbes expérimentales pour différentes valeurs de m et s à 358°K, amenées approximativement en coïncidence par une translation de $\log k$ le long de l'axe des abscisses (par suite $x = t/k$).

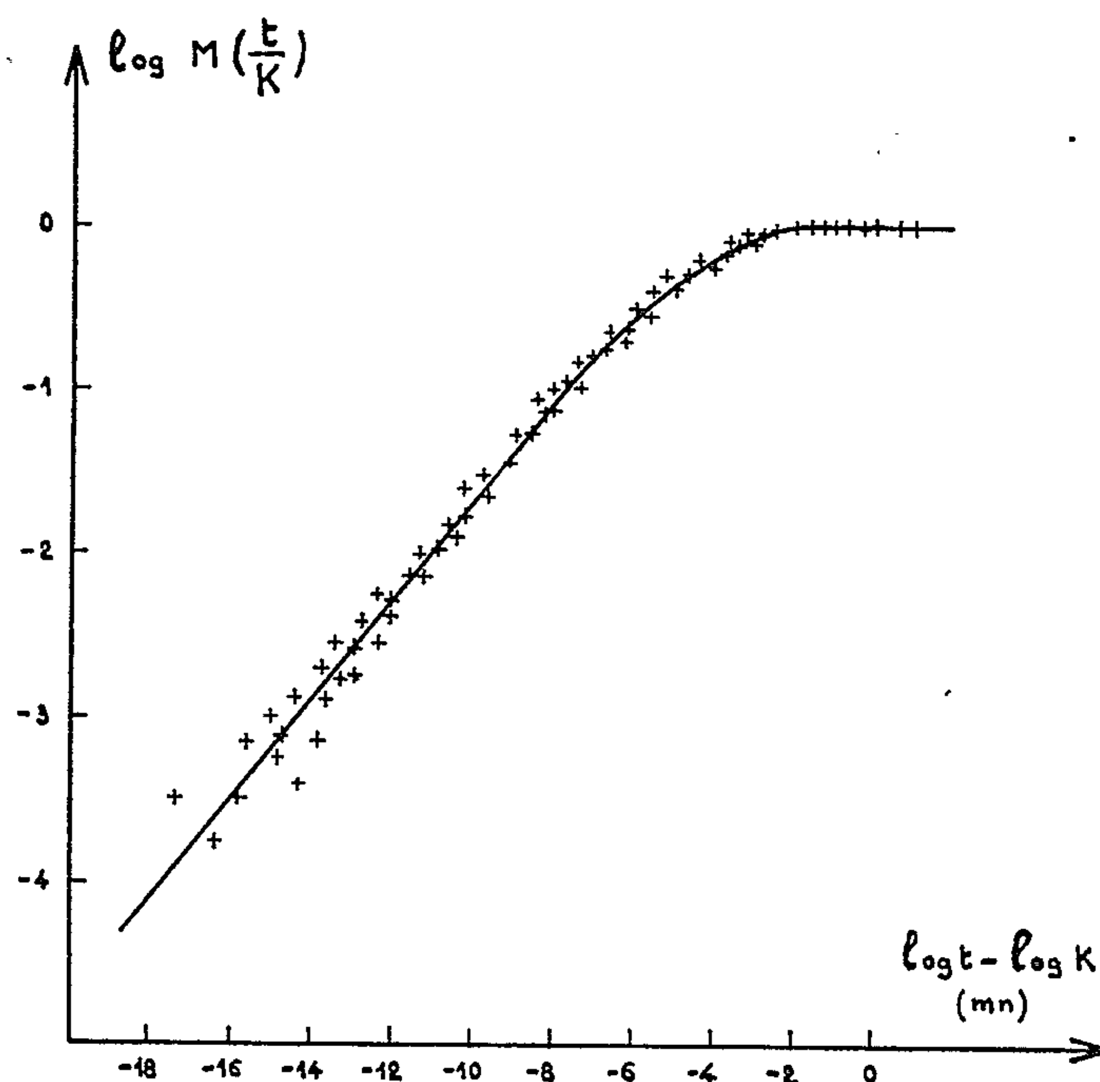


Fig. 2.

La figure 3 fournit les valeurs de $\log k$ en fonction de m pour différentes valeurs de s.

Pour passer maintenant d'une température à un autre, il a paru avantageux d'employer une température de référence T_r liée au composé étudié et définie arbitrairement par l'intersection des tangentes aux parties vitreuses et de transition des courbes $f(0,1 \text{ mn})$ en fonction de la température. La relation empirique suivante a été mise en évidence :

$$T_r = 371 - \frac{267,9\,(0,715 - m)}{0,56 + s}.$$

Avec cette température de référence le facteur multiplicatif, des temps a_T a pu être mis sous la forme de Williams, Landel et Ferry [4] :

$$\log a_T = -\frac{C_1\,(T - T_r)}{C_2 + T - T_r},$$

avec C_1 et C_2 indépendants du produit :

$$C_1 = 16,66, \qquad C_2 = 48.$$

Pour des températures inférieures à $T_r - 30°$, la formule ne s'applique plus.

A condition de rester dans le domaine linéaire étudié, l'ensemble de ces relations permet de prévoir, avec une certaine approximation, la déformation de ces matériaux en fonction des divers paramètres entrant en jeu.

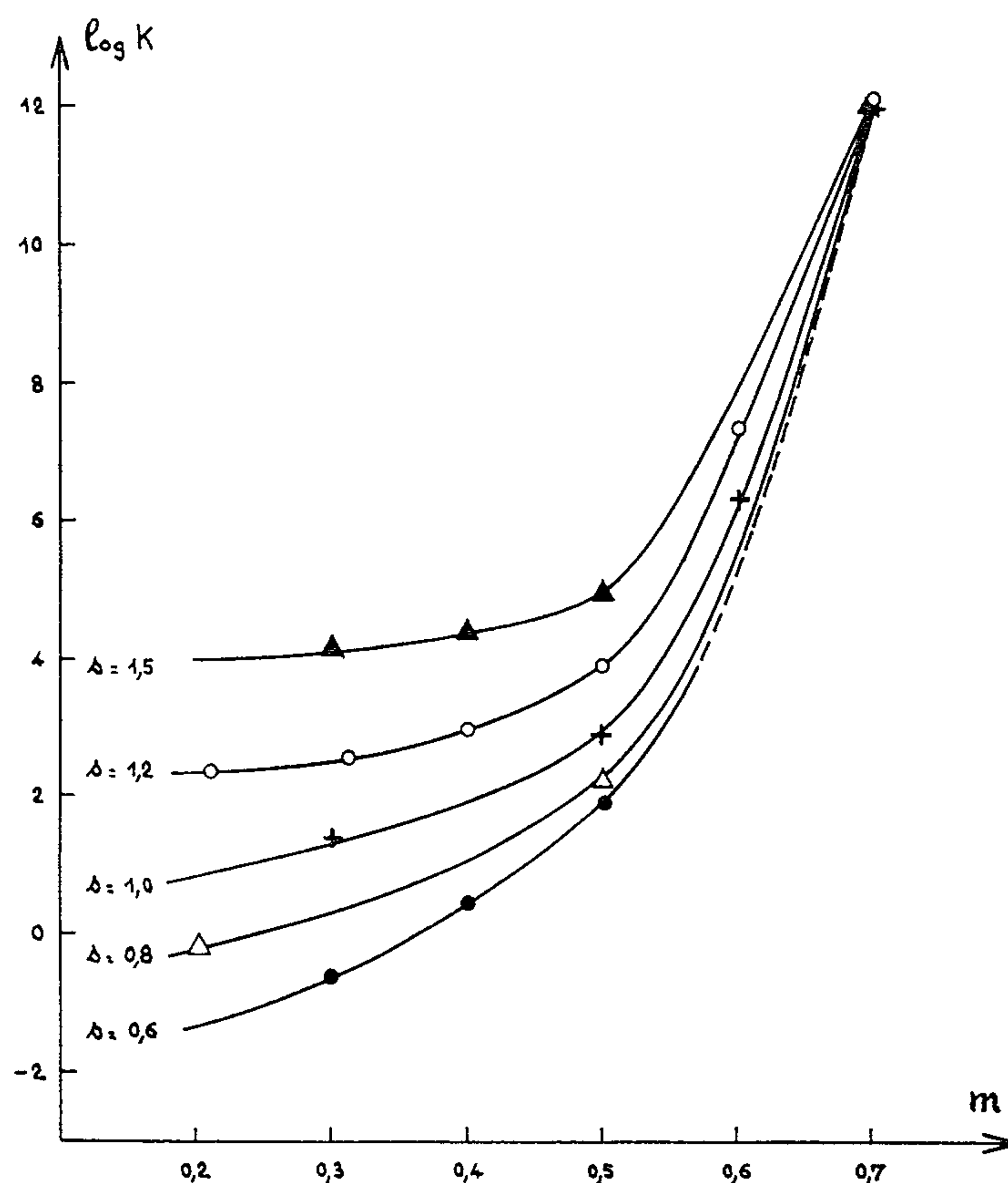


Fig. 3.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) J. C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1649.

(2) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley and Sons, New York, 1961.

(3) A. V. Tobolsky, *Properties and Structure of Polymers*, J. Wiley and Sons, New York, 1960.

(4) M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3707.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, 29, avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dissociation thermique de la forme acide hélicoïdale de l'acide polyadénylique.* Note (*) de M. **Jean Massoulié**, présentée par M. Georges Champetier.

La stabilité thermique de la forme acide du poly A a été étudiée en fonction du pH et de la force ionique. Un nouveau type de dissociation a été trouvé dans certaines conditions.

L'acide polyadénylique, poly A, possède en solution acide une structure en hélice ([1]) formée de deux brins parallèles et stabilisée d'une part par des liaisons hydrogène et d'autre part par l'attraction électrostatique qui s'exerce entre les adénines chargées positivement et les groupements phosphates de la chaîne opposée ([2]). L'ion H^+ de l'adénine n'intervient que par cet effet électrostatique et ne participe pas aux liaisons hydrogène. La structure se dissocie coopérativement à une température caractéristique, T_m [([3]), ([4]), ([8])].

En solution neutre, le poly A a une conformation partiellement hélicoïdale où n'interviennent pas les liaisons hydrogène [([5]), ([8])]. Une élévation de température désorganise cette forme, de façon non coopérative.

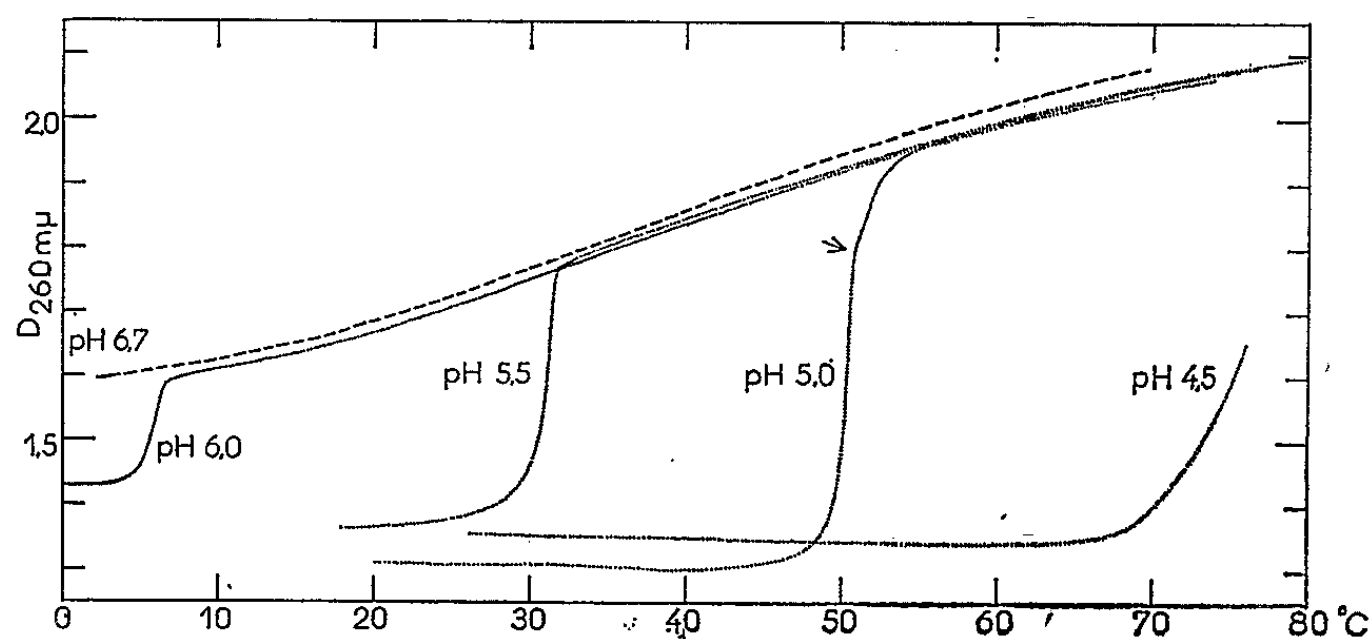


Fig. 1. — Courbes de fusion de poly A dans 0,5 MNa+ (tampon acétate) à pH 6,7 (forme neutre) et pH 6,0, 5,5, 5,0 et 4,5. Les courbes sont enregistrées sur un spectrophotomètre Cary 14 et aucune correction de dilatation thermique n'a été faite.

Stabilité thermique de la forme acide, et hyperchromicité associée à sa dissociation. — Les figures 1 et 2 montrent les courbes de fusion de la forme acide du poly A à différentes forces ioniques et à différents pH. Les variations correspondantes de T_m, indiquées dans les figures 4 et 5, confirment et complètent les résultats obtenus par T'so et coll. ([4]) : T_m est une fonction linéaire du pH et du logarithme de la concentration saline.

Puisque la densité optique de la forme neutre augmente avec la température à 260 mμ, l'hyperchromicité associée à la dissociation de la forme acide est une fonction croissante de T_m.

L'absorption optique de la forme neutre ne dépend pas du pH de façon mesurable [*fig.* 1, aux pH considérés l'adénine ne possède un proton que dans la structure hélicoïdale : au-dessus de T_m le poly A a les propriétés de la forme neutre ([8])] mais diminue légèrement à pH 5,0 lorsque la concentration saline augmente (*fig.* 2).

Quant à l'absorption de la forme acide, elle varie de façon compliquée : Elle passe par un minimum en fonction de la température (*fig.* 1 et 2).

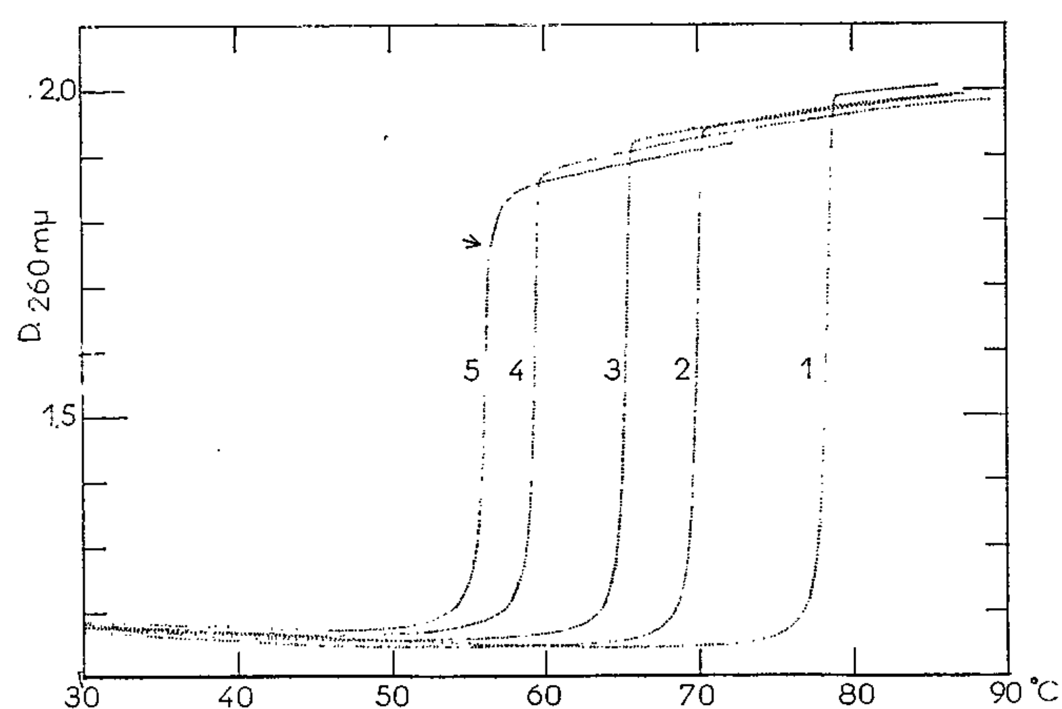


Fig. 2. — Courbes de fusion de poly A à pH 5,0 et à différentes concentrations salines : 1. 0,03 M; 2. 0,0635 M; 3. 0,097 M; 4. 0,181 M; 5. 0,265 M. Les solutions salines ont été obtenues par addition d'un mélange de tampons acétate de Na^+ 0,03 M pH 5,0 et NaCl 0,3 M, Na^+ acétate 0,2 M pH 5,0, à une solution de poly A dans le tampon 0,03 MNa^+. Aux concentrations salines les plus élevées, le poly A a tendance à précipiter. Les solutions sont mélangées goutte à goutte en agitant.

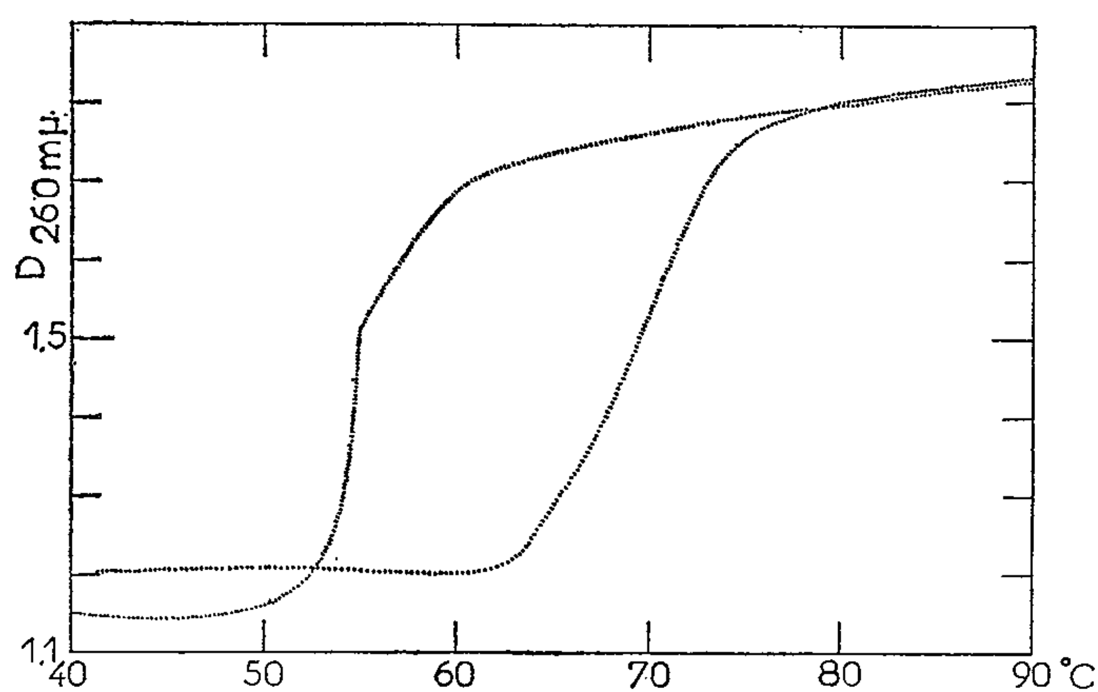


Fig. 3.

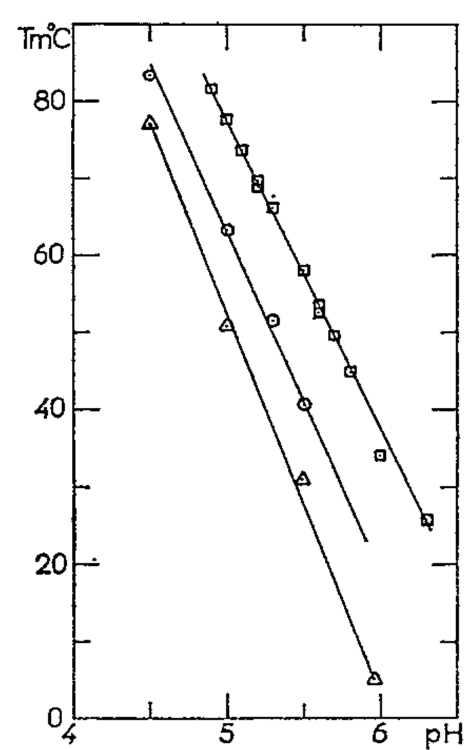


Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes de fusion de poly A dans 0,35 MNa^+ à pH 5,0 et 4,75 montrant le type de fusion intermédiaire entre la dissociation abrupte de la forme acide et la désorganisation non coopérative de la forme neutre.

Fig. 4. — Variation de T_m avec le pH à trois concentrations salines : □ 0,03 MNa^+ (tampon acétate 0,03 M et tampon acétate 0,02 M + NaCl 0,01 M); ⊙ 0,15 M et △ 0,5 M (NaCl additionné d'acétate); *voir aussi* réf. ([4]) et ([8]).

(Les courbes n'ont pas été corrigées pour tenir compte de l'expansion thermique, mais la diminution observée est environ le double de celle que produit cet effet.) Elle diminue lorsque le pH passe de 6 à 5,5 et 5, puis augmente à nouveau à pH 4,5 (*fig.* 2). Ces variations complexes peuvent s'expliquer par un degré de protonation variable dans la struc-

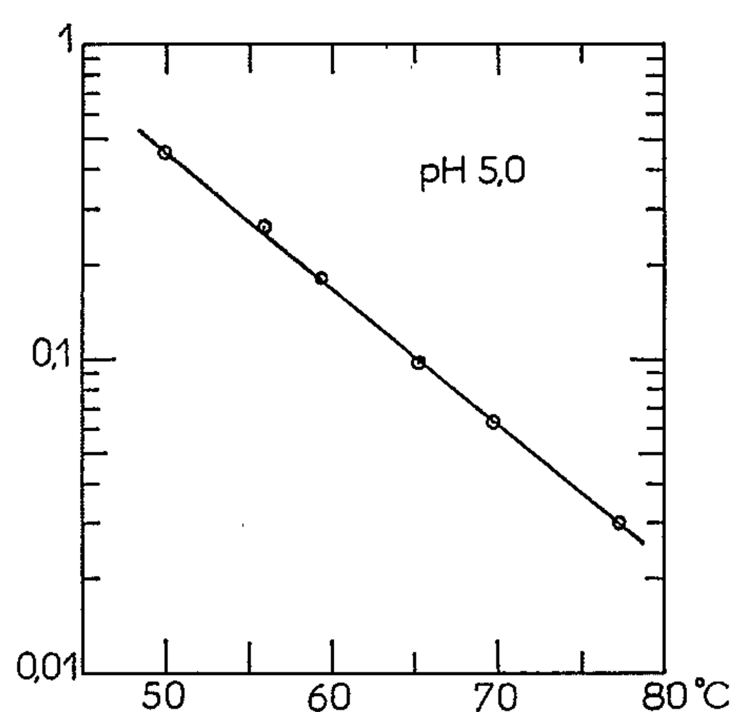


Fig. 5.

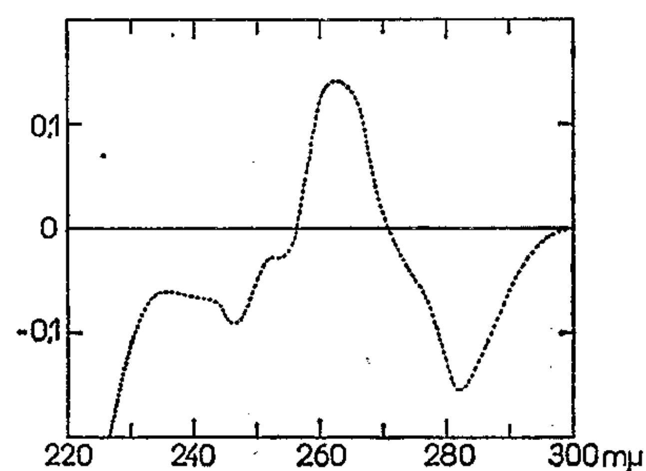


Fig. 8.

Fig. 5. — Variation de T_m avec la concentration en ions Na^+ (cf. *fig.* 2) [*voir* réf. (4)].

Fig. 8. — Différence entre l'absorption de l'adénosine 5'-monophosphate à pH 8,2 et 1, rapportée à la même concentration que pour les figures 6 et 7.

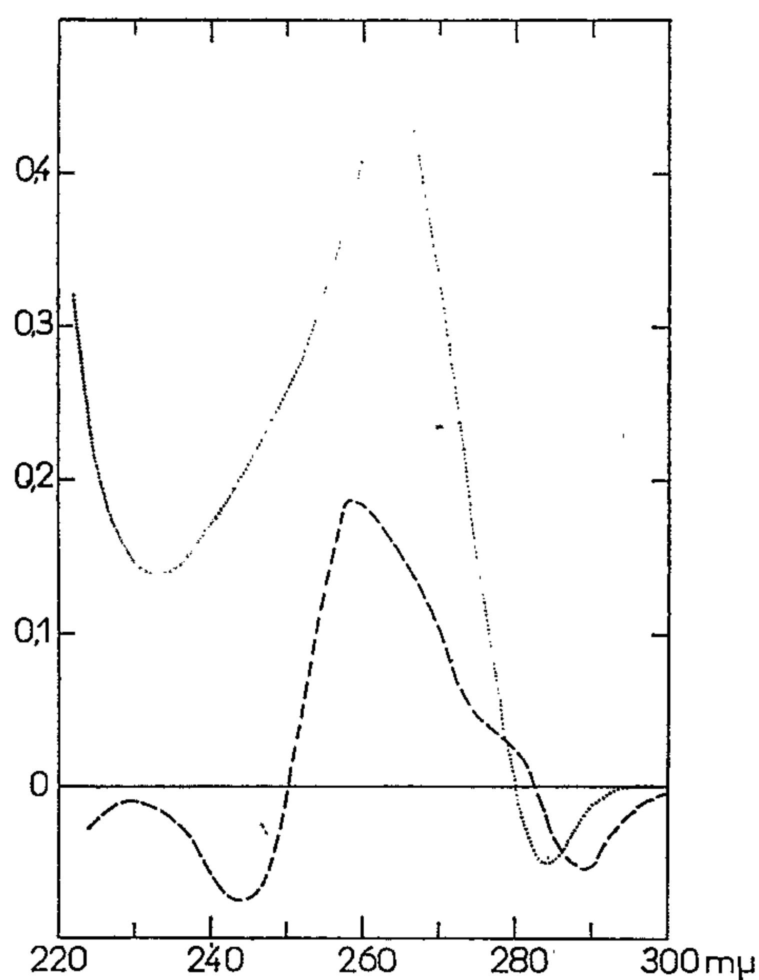


Fig. 6.

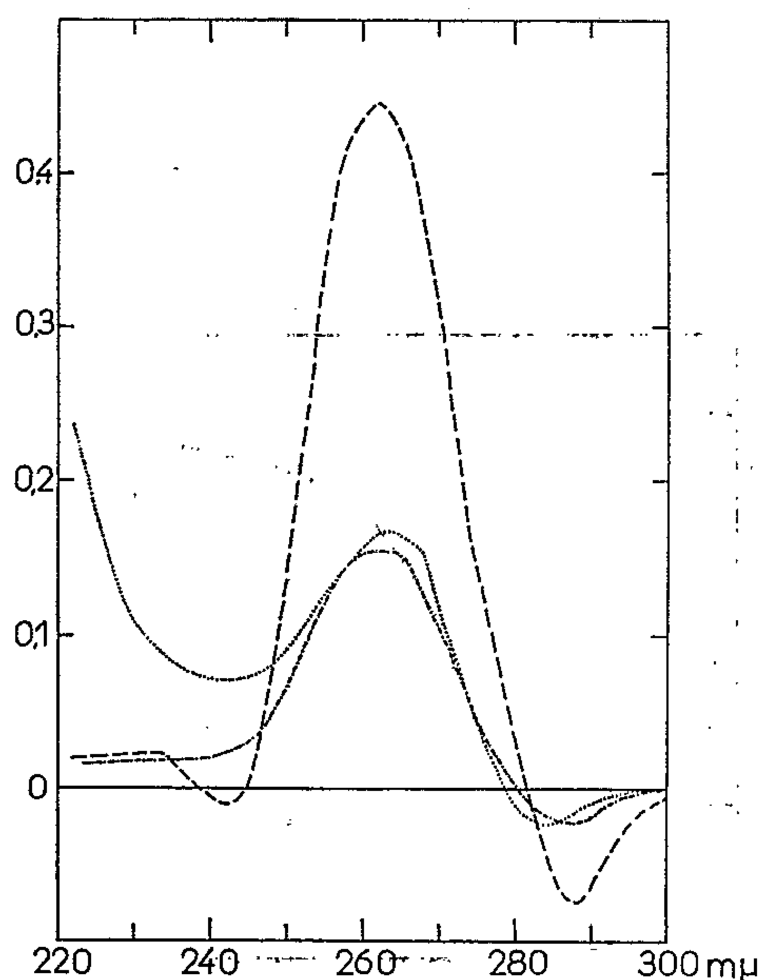


Fig. 7.

Fig. 6. — Différences spectrales de poly A, dans 0,35 MNa^+, à pH 6,0.
- - - - - ($D_{14^\circ} - D_{0^\circ}$); . . . . . ($D_{75^\circ} - D_{14^\circ}$).
La densité optique à 260 mμ, à 20° était 1,43 ($1,5.10^{-4}$ M en nucléotides).

Fig. 7. — Différences spectrales de poly A dans 0,35 MNa^+, à pH 5,0.
- - - - - - - (dissociation coopérative de la forme acide entre 55 et 45°); —·—·—·— (processus intermédiaire entre 62 et 55°); . . . . (désorganisation de la forme neutre entre 93 et 62°); même concentration que pour la figure 6.

ture, et montrent que la « forme acide » n'est pas identique dans les différentes conditions envisagées.

Processus de dissociation intermédiaire. — Au-dessous d'un certain pH, et au-dessus d'une certaine force ionique une cassure (*fig.* 1 et 2 : flèches) se produit dans la courbe de fusion qui présente alors deux parties, la première semblable à ce qu'on observe à concentration saline et pH faibles, la deuxième moins abrupte. La figure 3 illustre bien ce phénomène. A un pH assez bas, seule la transition la moins coopérative subsiste. Cette transition reflète la dissociation d'une nouvelle structure : une structure en hélice à un seul brin, non stabilisée par des liaisons hydrogène, serait en accord avec le caractère semi-coopératif de la transition. En construisant des modèles moléculaires, on constate qu'une telle structure serait effectivement stabilisée par la protonation de l'adénine.

Différences spectrales. — Les différentes étapes de la fusion du poly A : dissociation de la forme acide, désorganisation de la forme neutre, et processus intermédiaire, sont caractérisées par des différences spectrales [7] (*fig.* 6 et 7). Il est difficile de tirer des conclusions simples de la comparaison de ces spectres; cependant entre 220 et 240 mμ, on note une hyperchromicité importante qui accompagne seulement la désorganisation de la forme neutre. Or, aux longueurs d'onde inférieures à 230 mμ, l'absorption optique de l'adénosine monophosphate est plus élevée à pH acide qu'à pH neutre (*fig.* 8). Il se pourrait donc que, lors de la fusion d'une forme où les bases sont empilées et protonées, deux effets se compensent : hypochromicité due à la perte des protons, et hyperchromicité due à la disparition de l'empilement des bases; le premier effet serait légèrement plus fort pour la dissociation de la forme acide à pH 6 qui laisse les bases dans un état relativement ordonné.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. R. Fresco et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3928.

(2) J. R. Fresco, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 106; A. Rich, D. R. Davies, F. H. C. Crick et J. D. Watson, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 71.

(3) J. R. Fresco et E. Klemperer, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 730; R. F. Steiner et R. F. Beers, Jr., *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 1959, p. 166.

(4) P. O. P. T'so, G. K. Helmkamp et C. Sander, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 686.

(5) J. R. Fresco et E. Klemperer, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 739; J. Brahms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3298; V. Luzzati, A. Mathis, F. Masson et J. Witz, *J. Mol. Biol.*, 10, 1964, p. 28; J. Brahms et W. F. H. M. Mommaerts, *J. Mol. Biol.*, 10, 1964, p. 73; C. L. Stevens et G. Felsenfeld, *Biopolymers*, 2, 1964, p. 293.

(6) J. Massoulié, R. Blake, L. Klotz et J. R. Fresco, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3104.

(7) J. Massoulié, W. Guschlbauer, L. Klotz et J. R. Fresco, *Comptes rendus*, 260, 1964, p. 1285.

(8) N. D. Holcomb et I. Tinoco, *Biopolymers*, 3, 1965, p. 121.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de chaînes macromoléculaires dotées d'extrémités fonctionnelles réactives.* Note (*)
de MM. **Jean-Claude Galin**, **Paul Rempp** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

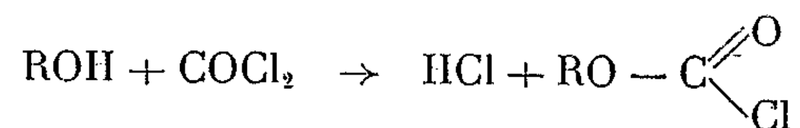
Nous avons préparé trois catégories de dérivés des fonctions alcooliques terminales des polyoxyéthylènes : 1° le dichloroformiate, par action d'un excès de phosgène; 2° le diester chlorhydrique au moyen du chlorure de thionyle; 3° les dialcoolates alcalins par action du naphtalène-sodium, potassium ou lithium.

La préparation de chaînes macromoléculaires portant à leurs extrémités des groupements fonctionnels réactifs suscite un intérêt croissant. Ces fonctions terminales peuvent se prêter à des dosages, ce qui rend possible la détermination directe de la valeur moyenne numérale de la masse moléculaire ([1]), et à des réactions chimiques variées, y compris la synthèse de copolymères séquencés ([2]).

Les polyoxyéthylèneglycols (P. O. E. G.) constituent des supports de choix pour la synthèse des sites réactifs terminaux. Leur chaîne linéaire, particulièrement stable et inerte vis-à-vis de nombreux agents chimiques, présente deux fonctions alcool terminales qu'on peut chercher à attaquer sélectivement, afin de les remplacer par des groupements plus réactifs.

En fait, ces opérations sont rendues particulièrement délicates par la faible concentration des groupes fonctionnels dans le milieu réactionnel. Les réactions d'estérification ([3]), de cyanoéthylation ([4]) et de condensation avec divers composés tels que le chlorure de cyanuryle ([5]) et le triphénylchlorométhane ([6]) conduisent, avec plus ou moins de succès, aux produits attendus. Dans la présente Note nous décrirons trois autres réactions affectant les fonctions alcool terminales des P. O. E. G. Dans les trois cas la fixation en bout de chaîne de groupements fonctionnels particulièrement réactifs présente un caractère quantitatif et n'entraîne ni modification, ni dégradation de la chaîne proprement dite. Nous avons ainsi obtenu le chloroformiate, le dérivé chloré et l'alcoolate alcalin du P. O. E. G.

1. *Chloroformiate de polyoxyéthylèneglycol.* — Nous avons pu préparer ce composé suivant le schéma réactionnel classique



En opérant en milieu aprotique, avec un important excès de phosgène (10 à 100 fois la quantité stœchiométrique), et en laissant la réaction se poursuivre durant 12 h à la température ambiante, on obtient quantitativement le chloroformiate pur.

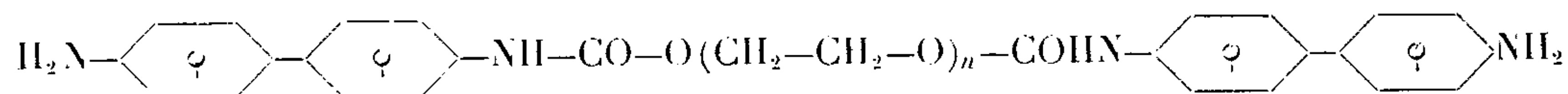
Aucune réaction de couplage entre fonctions chloroformiate et alcool n'est décelable, tout au moins dans les conditions opératoires que nous

avons choisies. Le spectre infrarouge du produit purifié présente les bandes d'absorption à 1780 et 680 cm^{-1}, caractéristiques des vibrations C=O et C—Cl de la fonction chloroformiate; l'absence de toute absorption à 1740 cm^{-1} (vibration C=O de la fonction carbonate —O—C(=O)—O) et l'invariance de la masse moléculaire confirment l'absence de toute réaction de couplage.

Le caractère quantitatif de cette réaction en fait une méthode de choix pour le dosage des groupements hydroxyles, et par suite, pour la détermination de la masse moléculaire moyenne numérale $\overline{M}_n$.

Sur le tableau I figurent les valeurs de $\overline{M}_n$ calculées à partir de la teneur en chlore du chloroformiate de P. O. E. G., ainsi que la valeur de la masse moléculaire moyenne pondérale $\overline{M}_w$, déterminée sur les P. O. E. G. de départ par diffusion de la lumière en solution méthanolique.

Le chloroformiate de P. O. E. G. constitue un intermédiaire de synthèse particulièrement riche en possibilités; il permet la réalisation d'un grand nombre de condensations et de polycondensations, en particulier avec les amines. Si l'on fait réagir par exemple une solution de chloroformiate de P. O. E. G. sur un grand excès de benzidine, on obtient quantitativement le produit diaminé correspondant

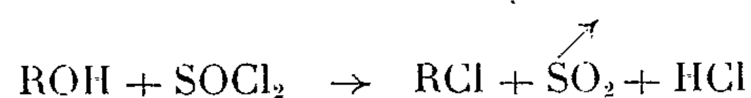


Nous avons effectué cette condensation sur des échantillons de P. O. E. G. de masses moléculaires 4 000, 6 000 et 10 000 et Mme M. H. Loucheux dans ce même laboratoire, a récemment étendu cette méthode de synthèse aux P. O. E. G. de masse moléculaire supérieure à 20 000.

TABLEAU I.

		Chloroformiate.		Dérivé chloré.	
Produit.	$\overline{M}_w$.	% Cl.	$\overline{M}_n$ calc.	% Cl.	$\overline{M}_n$ calc.
A. G. 1000.....	1 050	6,20	1 020	–	–
A. G. 1200.....	1 280	5,41	1 190	–	–
N. 1500.....	1 500	3,33	2 000	5,41	1 300
A. G. 2000.....	1 950	3,33	2 000	–	–
N. 4000.....	2 600	2,41	2 820	2,24	3 150
A. G. 6000.....	5 650	1,31	5 350	1,39	5 100
A. G. 10000....	10 600	0,77	9 040	0,84	8 400

2. *Dérivés chlorés saturés des P. O. E. G.* — Ici encore le procédé classique de chloruration des alcools par le chlorure de thionyle s'applique sans difficulté aux P. O. E. G. :



$$ROH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2\nearrow + HCl$$

La réaction s'effectue par chauffage sous reflux d'une solution benzénique de P. O. E. G. (0,1 mol) en présence de chlorure de thionyle (0,4 mol) et de pyridine (0,2 mol), elle est quantitative en 24 h et ne s'accompagne d'aucune dégradation de la chaîne macromoléculaire. Les résultats analytiques relatifs à ces expériences figurent également au tableau I.

Les extrémités chlorées du P. O. E. G. se prêtent à de nombreuses réactions de substitution; l'action prolongée du méthylate de sodium sur le dérivé dichloré du P. O. E. G. conduit aisément au polymère diméthoxylé.

3. *Alcoolates alcalins des P. O. E. G.* — A l'inverse des deux cas précédents, les méthodes habituelles de métallation des alcools ne sont pas applicables aux fonctions alcool terminales des P. O. E. G.

Le sodium métallique ([7]), même finement divisé ([8]) ne conduit qu'à des rendements très faibles; les solutions de sodium dans l'ammoniac liquide ne se sont révélées efficaces que dans le cas de macromolécules portant de nombreux groupes hydroxyles ([9]), comme l'alcool polyvinylique et la cellulose; l'utilisation de l'amidure de sodium ([10]), et tout récemment du « dimsylsodium », dérivé sodé du diméthylsulfoxyde ([11]) ne s'étend pour le moment, qu'aux alcools de faible masse moléculaire.

Nous basant sur les travaux de Normant ([12]), nous avons choisi comme agent de sodation le naphtalène-sodium, en solution dans le tétrahydrofuranne. La réaction s'effectue en atmosphère inerte, à température ordinaire, par addition progressive de la solution verte de naphtalène-sodium à la solution de P. O. E. G. dans un solvant aprotique (T. H. F., D. M. F.). La viscosité du milieu croît au fur et à mesure que la métallation progresse, par suite de l'association des fonctions alcoolates formées. Lorsque la solution prend elle-même une teinte verte, le point d'équivalence est atteint, ce virage étant particulièrement net lorsqu'on opère dans le tétrahydrofuranne.

Nous avons pu ainsi préparer les alcoolates alcalins (Li, Na et K) de divers échantillons de P. O. E. G. de masses moléculaires variées ($\overline{M}_w$ allant de 1000 à 30 000) sans jamais observer de dégradation de la chaîne macromoléculaire, même en présence d'un important excès de naphtalène-sodium. Les résultats des mesures de masse moléculaire illustrent clairement le caractère sélectif de cette métallation conduite en milieu diméthylformamide, par exemple :

Rapport $\frac{Na}{OH}$	0	0,7	1,4	2,4	13,1
$\overline{M}_w$ (diffusion de la lumière)...	18 000	17 200	16 800	18 100	18 000

Les composés organométalliques tels que le diphénylméthylsodium, le « tétramère » sodé de l'α-méthylstyrène peuvent aisément se substituer au naphtalène-sodium.

L'alcoolate alcalin des P. O. E. G. offre en tant qu'agent de synthèse, un très vaste domaine d'applications. Il rend particulièrement aisées

un grand nombre de réactions de condensation et de polycondensation difficilement réalisables sur le P. O. E. G. de départ (la condensation sur le chloroformiate d'éthyle conduit par exemple à la formation de fonctions carbonate $—CH_2—O—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—C_2H_5$), et, par ailleurs, s'est avéré un promoteur de polymérisation anionique efficace pour certains monomères judicieusement choisis. Nous donnerons ultérieurement des résultats originaux concernant ce dernier point.

Ces quelques exemples montrent que le P. O. E. G. tout comme le polystyrène ([1]), permet la préparation de macromolécules parfaitement définies portant à leurs extrémités des groupements fonctionnels variés. Ces polymères ω-fonctionnels, encore peu nombreux, constituent des espèces privilégiées. En permettant d'envisager l'étude des réactions chimiques entre macromolécules ils ouvrent ainsi un domaine de synthèse particulièrement riche et digne d'intérêt.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) M. H. Loucheux et P. Rempp, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1497.
([2]) G. Finaz, P. Rempp et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 262.
([3]) P. Rempp, *Thèse*, Strasbourg, 1957.
([4]) Bruson, Brevet U. S. n° 2-401-607.
([5]) L. Monnerie et J. Néel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1528.
([6]) G. Hild, *Thèse*, Strasbourg, 1963.
([7]) J. Furukawa, T. Saegusa et H. Mise, *Makromol. Chem.*, 38, 1960, p. 244.
([8]) G. Meyer, *Thèse*, Strasbourg, 1961.
([9]) B. A. Feit, A. Bar-Nun, M. Lahav et A. Zilkha, *J. Appl. Polymer Sc.*, 8, 1964, p. 1869.
([10]) B. Tchoubar et M. Vernier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2151.
([11]) E. C. Steiner et J. M. Gilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3054.
([12]) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354 et 1962, p. 810.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la décarboxylation des solutions d'acide dihydroxyfumarique.* Note (*) de M. **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

On sait depuis longtemps que l'acide dihydroxyfumarique se décarboxyle en aldéhyde glycolique. Dernièrement un stade en C 3 a été envisagé : Il serait constitué par du semialdéhyde tartronique [(1) à (3)], certains auteurs n'excluant pas la présence d'acide hydroxypyruvique (1). Utilisant les études antérieures [(4) à (6)] sur l'hydroxypyruvate et ses produits de condensation, la nature du stade en C 3, ainsi que son domaine de stabilité ont été précisés.

Il est évident que ce stade ne peut être isolé qu'à condition que les vitesses de décarboxylation $C4 \rightarrow C3 + CO_2$ et $C3 \rightarrow C2 + CO_2$ soient suffisamment distinctes, ce qui se produit dans deux zones de pH : $pH \geqq 10$ et $pH \leqq 2{,}5$, pour lesquelles la vitesse d'élimination du premier CO_2 est très supérieure à celle du second.

Décarboxylation à $pH > 10$. — Il a déjà été précisé que, à $pH > 12$, le stade en C3 était constitué par l'ènediolate (III) de l'hydroxypyruvate tricondensé [(5), (6)], tandis que, pour des valeurs de pH comprises entre 10 et 12, il s'agit du tautomère (II), de nature cétolique (6).

Décarboxylation à $pH < 5$. — Une étude cryoscopique a montré que le stade en C3 était constitué par un mélange de monomères, mais contrairement à ce qu'il avait été envisagé, le tautomère présent à côté de l'acide dihydroxyacrylique HC(OH)=C(OH)—COOH (A) est le semialdéhyde tartronique CHO—CHOH—COOH (B) et non l'acide hydroxypyruvique CH_2OH—CO—COOH. La présence de l'acide dihydroxyacrylique est démontrée par :

1° Une vague anodique dont le $E_{1/2}$ (à $pH < 4$) est confondu avec celui de l'acide dihydroxyfumarique, et dont la hauteur correspond à $\simeq 25$ % de la hauteur initiale.

2° Une bande dans l'ultraviolet située à une longueur d'onde différente de celle de l'acide dihydroxyfumarique et dont l'intensité décroît au-dessus de pH 2,5.

3° Un titrage direct par l'iode : il confirme que le stade en C3 comprend $\simeq 25$ % d'aciréductone. Par contre, le titrage en retour par le thiosulfate, après que la solution additionnée d'un excès d'iode ait été abandonnée pendant 6 h à l'obscurité, montre que la consommation d'iode est de 2 équiv par mole d'acide en C3. Ainsi, l'acide dihydroxyacrylique est en équilibre avec son tautomère puisque la consommation finale est de 2 équiv d'iode par mole C3. Cette réaction confirme les résultats de la cryoscopie : s'il y avait eu tricondensation, la consommation d'iode n'aurait pas excédé $(2/3 \times 2)$ équiv (6). A pH 5,0, la consommation d'iode est toujours de 2 équiv d'iode par mole C3. Ce n'est qu'à partir de 6,5 qu'elle commence à décroître. Au-delà de la neutralité, pour éviter d'uti-

liser l'iode en milieu alcalin, les solutions d'acides en C 3 étaient alcalinisées en traitant par NaOH N/10. Sitôt atteinte la valeur de pH recherchée la solution était réacidifiée par HCl N. L'iode enfin, était ajouté en excès. Une solution ainsi alcalinisée à pH 10 consomme 1,3 équiv iode par mole C 3.

On en conclut que la tricondensation n'intervient qu'au-dessus de la neutralité pour donner le mélange en équilibre des deux tautomères (II) $\rightleftharpoons$ (III) de l'hydroxypyruvate. Quant à la décroissance du spectre au-dessus de pH 2,5, elle serait due à l'ionisation d'un des tautomères qui déplacerait l'équilibre en faveur de (B).

4° Étude de la réaction d'équilibre.

K a été calculé, à pH 1, à partir des valeurs de i_e, désignant l'intensité du courant d'oxydation de HC(OH)=C(OH)—COOH à l'équilibre et de i_0, intensité initiale du courant d'oxydation de HOCO—C(OH)=C(OH)—COOH, déterminée par extrapolation :

$$K = \frac{k_B}{k_A} = \frac{i_0 - i_e}{i_e} = 2,54.$$

La vitesse (B) $\xrightarrow{k}$ (A) a été déterminée après oxydation de l'ènediol présent à l'équilibre par la quantité calculée d'eau de brome, en mesurant la vitesse de réapparition de la bande à 250 mμ. La réaction est d'ordre 1 par rapport à (B), à pH 1,80 et à 40°C; pour une force ionique $\mu = 0,2$, on trouve

$$k_A = 0,04 \text{ mn}^{-1},$$
$$k_B = 0,10 \text{ mn}^{-1}.$$

5° Étude du tautomère (B) en équilibre avec l'acide dihydroxyacrylique (A).

Décarboxylation. — Les valeurs de log k obtenues pour la réaction $C4 \rightarrow C3 + CO_2$, à 40°C, ont été représentées sur la figure 1. La réaction est d'ordre 1 par rapport à C 4. Elle a été suivie par spectrophotométrie : disparition de la bande à 290 mμ.

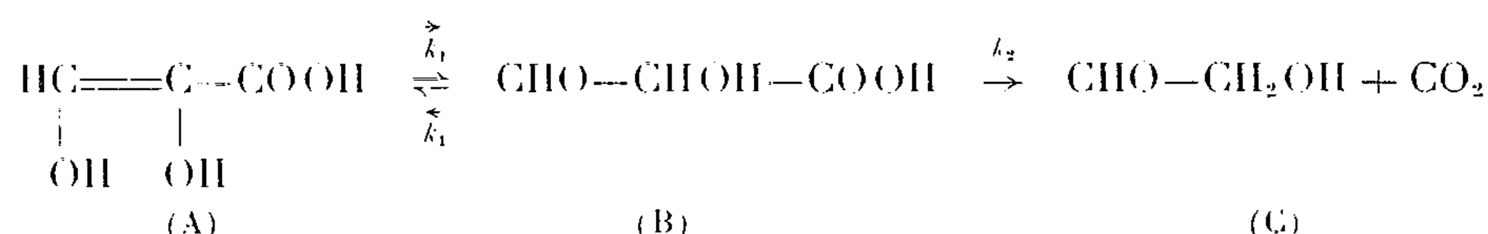
L'étude de la réaction $C3 \rightarrow C2 + CO_2$ n'est possible que si $k_{C4 \rightarrow C3 + CO_2}$ est $\gg k_{C3 \rightarrow C2 + CO_2}$, c'est-à-dire jusqu'à pH 2.

Au-dessus de pH 2, les deux réactions deviennent simultanées, aussi a-t-on procédé de la manière suivante : le stade en C 3 obtenu préalablement à pH 1 (45 mn à 40°C) était amené au pH désiré par addition de monochloracétate ou d'acétate de sodium et éventuellement de soude. C'est ainsi qu'ont été déterminées les valeurs de ε pour l'acide dihydroxyacrylique présent à l'équilibre :

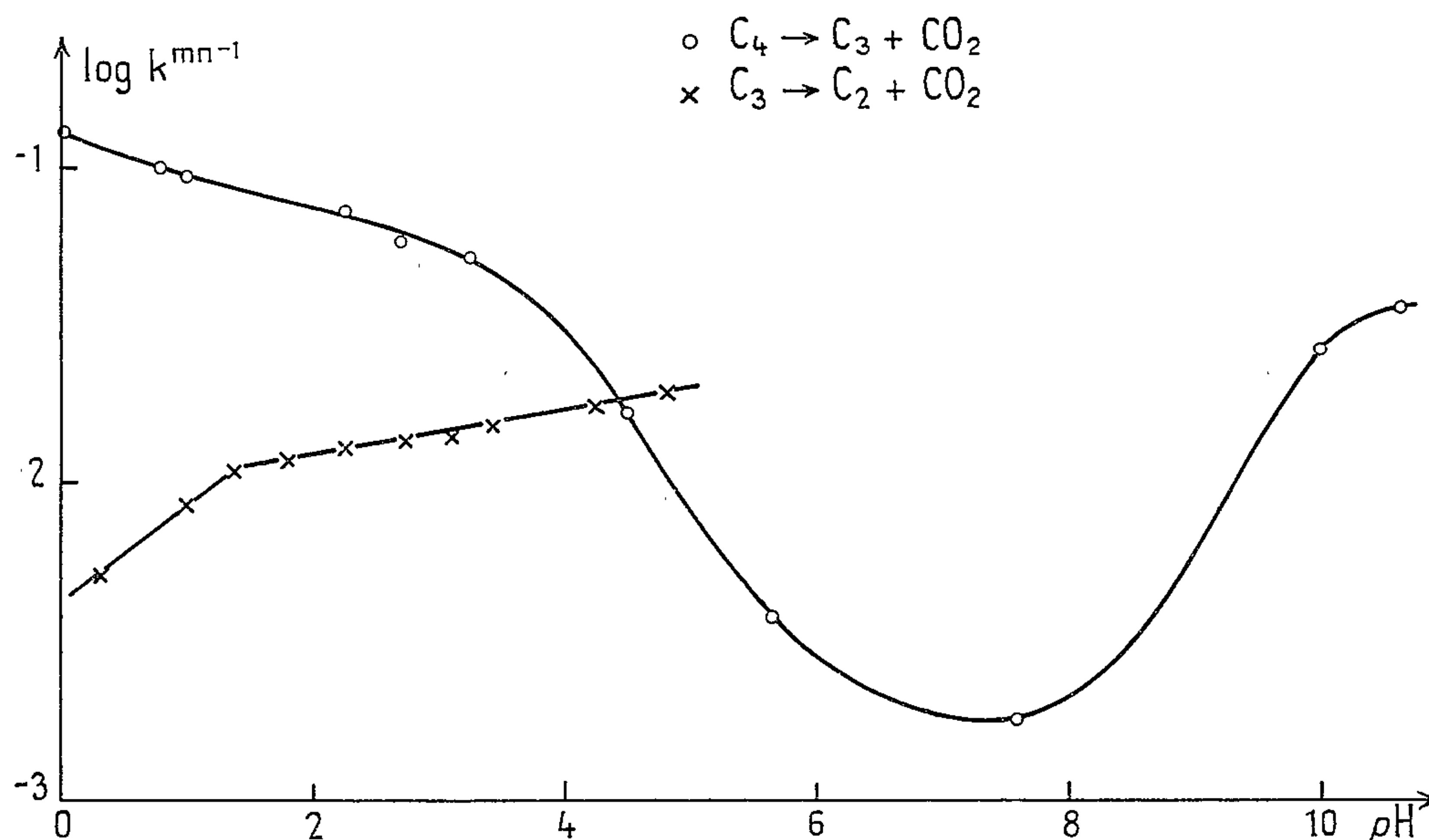
pH	2,5	2,70	3,10	3,45	4,25
ε (250 mμ)	1 500	1 400	1 200	1 000	500

ainsi que les valeurs de $k_{C3 \rightarrow C2 + CO_2}$ jusqu'à pH 5,0 (*figure*).

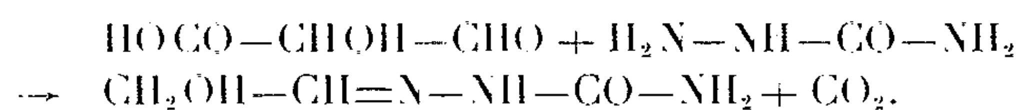
La comparaison de ces valeurs avec la vitesse de décarboxylation, beaucoup plus faible, de l'acide hydroxypyruvique ($\log k = -4,82$: pH 1,5 et à 40°C) laisse présumer la présence de semialdéhyde tartronique qui serait le tautomère actif dans la décarboxylation [(7), (8)] :



L'équilibre (A) ⇌ (B) étant en faveur de (B), et la vitesse $\vec{k}_1$ étant $\gg k_2$, il n'est pas étonnant que la vitesse de décarboxylation, suivie par polarographie de l'ènediolate obtenu après alcalinisation à pH $\cong$ 13, soit d'ordre 1 par rapport à (A + B).



Action de la semicarbazide. — A 22°C, se produit la réaction suivante :


$$HOCO-CHOH-CHO + H_2N-NH-CO-NH_2 \rightarrow CH_2OH-CH{=}N-NH-CO-NH_2 + CO_2.$$

Le rendement initial est voisin de 70 %, mais en attendant suffisamment il s'élève jusqu'à 100 %, par déplacement d'équilibre. Ainsi, la semicarbazide ne réagit pas sur l'ènediol, à moins qu'il n'ait été oxydé au préalable; on observe alors les vagues de réduction correspondant à 30 % de HC(:NR)—C(:NR)—COOH ($E_{1/2} = -0,38$ V à pH 2) et 70 % de CH_2OH—CH(:NR) ($E_{1/2} = -0,90$ V à pH 2).

A 60°C, on obtient une pyrazolone qui a été isolée et qui correspond à la formule $C_5H_8N_6O_3$, ce qui confirme la nature acide β-cétonique du tautomère cétol, de même que la réaction avec la phénylhydrazine.

Action de la phénylhydrazine. — L'acide hydroxypyruvique ne fournit pas d'osazone, contrairement au semialdéhyde tartronique, dont l'osazone,

bien cristallisée [9] est, de plus, susceptible de donner deux dérivés caractéristiques. Un sel de sodium [10] et une pyrazolone [11]. Tous ces composés ont été préparés à partir du stade en C3.

Des résultats tout à fait comparables ont été observés dans le cas de l'acidification de l'ènediolate de l'hydroxypyruvate, qui fournit un mélange en équilibre de deux tautomères [6] :



On pouvait penser que l'acidification d'une aciréductone —C(O⁻)=C(O⁻)—COO⁻ conduirait au tautomère α-cétonique —CHOH—C(=O)—COOH, par suite de la conjugaison. En fait, la vitesse de décarboxylation observée et la formation de pyrazolones établissent que le tautomère obtenu est l'acide β-cétonique.

(*) Séance du 26 avril 1965.

(1) C. T. Chow et B. Vennesland, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 997.
(2) J. L. Hedrick et H. J. Sallach, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1867.
(3) K. Fukunaga, *J. Biochem.*, 47, 1960, p. 741.
(4) M. Fleury et P. Souchay, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1472.
(5) M. Fleury, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1951.
(6) P. Souchay et M. Fleury, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2827.
(7) K. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2098.
(8) R. Steinberger et F. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 429.
(9) H. Fischer, E. Baer et H. Nidecker, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1226.
(10) H. J. Fenton et H. J. Ryffel, *J. Chem. Soc.*, 81, 1902, p. 426.
(11) Nastvogel, *Ann.*, 248, 1888, p. 85; H. Dakin, *Biochem. J.*, 11, 1917, p. 79.

(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la fonction d'acidité du méthylate de potassium entre* 3,6 *et* 5,6 M. Note (*) de MM. **François Terrier** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouveau procédé de calcul permet d'atteindre les coefficients d'absorption ionique relatifs à des acides trop faibles pour qu'on puisse les mesurer directement. La fonction d'acidité H_M a pu, de ce fait, être prolongée de 3,6 à 5,6 M pour le méthoxyde de potassium.

Lambert et Schaal [1] puis Peuré et Schaal [2] ont décrit une fonction d'acidité H_M relative au méthanol comme état de référence pour les trois méthoxydes alcalins et ce, jusqu'aux concentrations respectives de 3,6 M pour CH_3OK, 3 M pour CH_3ONa, 2,8 M pour CH_3OLi. Ces auteurs n'avaient pu prolonger cette fonction d'acidité, car les spectres d'absorption des formes ioniques pures ne pouvaient plus être obtenus avec certitude. En effet, le procédé spectrophotométrique de mesure d'une fonction d'acidité exige qu'on connaisse avec exactitude les coefficients d'absorption des particules neutre et chargée correspondant à la dissociation d'un acide faible. Lorsque cet acide est trop faible pour que, dans un solvant donné, on ne puisse obtenir des alcalinités suffisantes

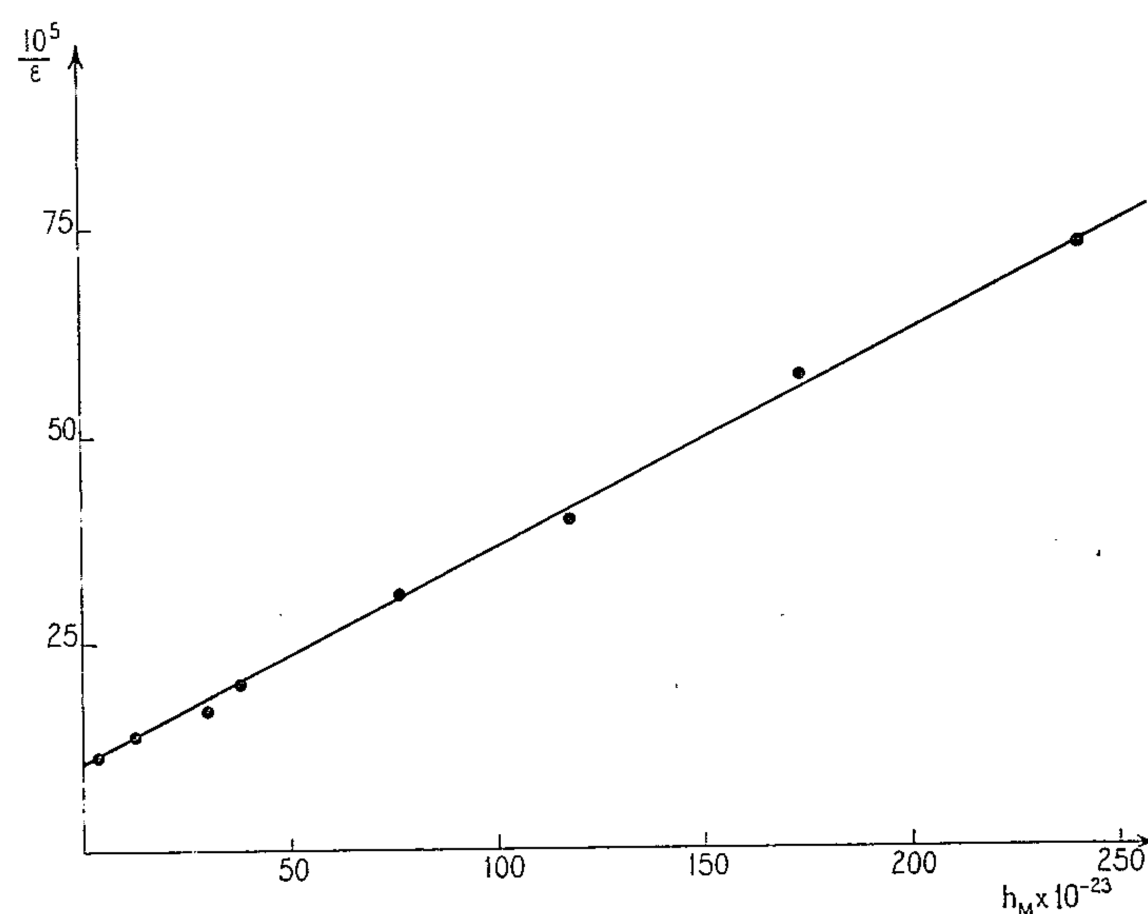


Fig. 1 *a*. — Nitro-2 diphénylamine.

pour atteindre une proportion négligeable de forme moléculaire, soit que la base forte devienne insoluble au-delà d'une certaine concentration, soit que le mélange devienne trop visqueux, soit encore dans le cas d'un mélange de solvants [3] que la constante diélectrique impose une limitation à

l'alcalinité, la constance de l'absorption à partir d'une concentration donnée est loin d'être la preuve d'une ionisation totale ([3]).

Le procédé décrit ci-dessous est applicable dans tous les solvants SH, mélangés à leur base $S^{\ominus}$ en solution concentrée.

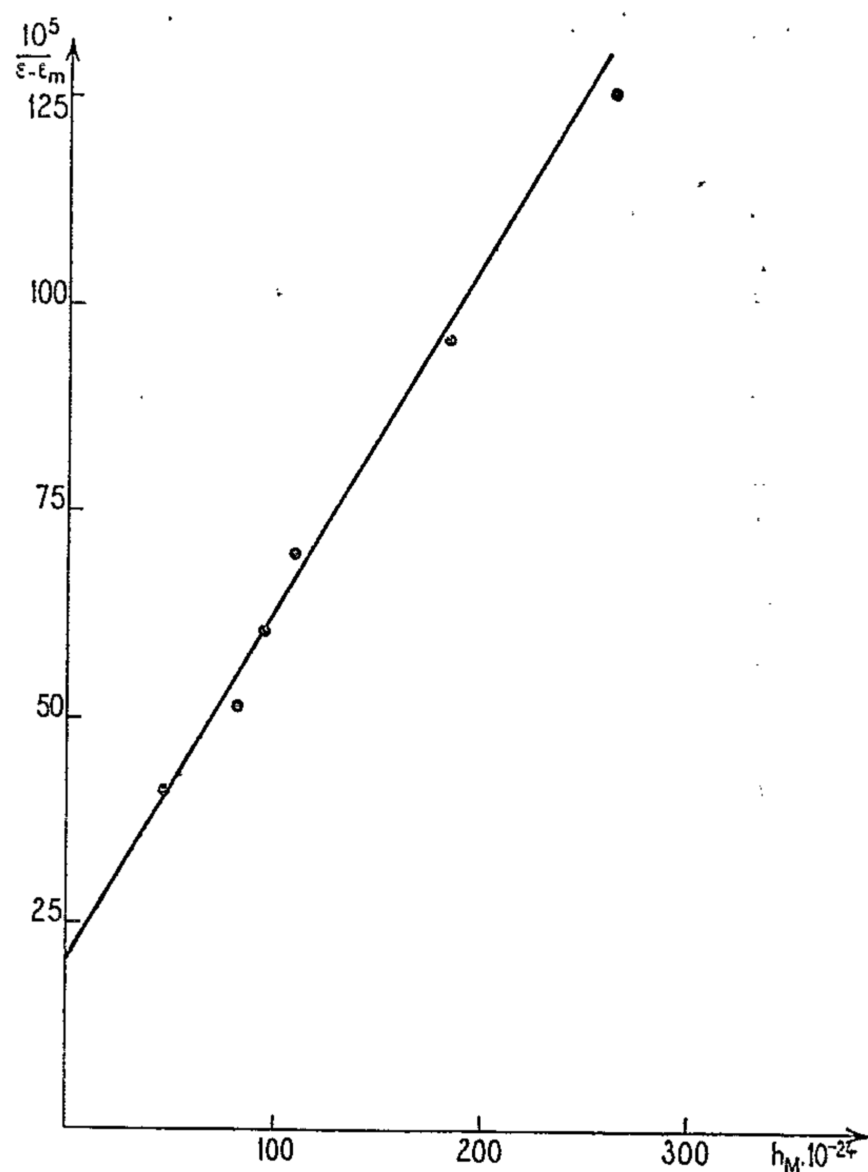
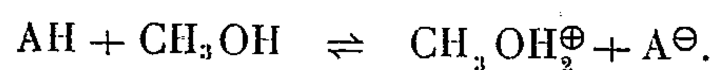


Fig. 1 *b*. — *o*-nitraniline.

Soit λ une longueur d'onde à laquelle les spectres d'absorption des formes moléculaire et ionique sont suffisamment différents; il est possible de relier les coefficients d'absorption par la formule

$$\frac{1}{\varepsilon-\varepsilon_m}=\frac{1}{\varepsilon_i-\varepsilon_m}+\frac{1}{(\varepsilon_i-\varepsilon_m)\,\mathrm{K}a}\,\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}\,\frac{(CH_3OH_2^+)}{(CH_3OH)}$$

pour un acide dont l'équilibre d'ionisation peut se représenter par



$$AH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^{\oplus} + A^{\ominus}.$$

Le terme en $\gamma_{A^-}(CH_3OH_2^+)/\gamma_{AH}(CH_3OH)$ est identique au terme habituel $(\gamma_{A^-}/\gamma_{AH})\,(H_s^+)$ soit à 10^{-H_M}, d'après la définition de la fonction d'acidité du méthanol. Nous poserons $h_M = 10^{-H_M}$.

En représentant alors sur un graphique l'inverse de $\varepsilon-\varepsilon_m$ en fonction de la quantité 10^{-H_M} (qui est très voisine de l'activité électrochimique, au sens habituel du terme, de l'ion $CH_3OH_2^{\oplus}$), on obtient une droite d'ordonnée à l'origine égale à $1/(\varepsilon_i-\varepsilon_m)$ et dont la pente donne facilement K*a*, constante d'acidité thermodynamique de l'acide faible dans le méthanol. Le procédé a été appliqué successivement à la dinitro-2.4 aniline, au nitro-3 carbazole et à la nitro-4 diphénylamine (Lambert et Peuré) et a permis de vérifier que les coefficients d'absorption ε_i

adoptés par ces auteurs étaient bien de $\varepsilon_i = 10\,000\ \mathrm{l.mole^{-1}.cm^{-1}}$ à $\lambda = 5100$ Å pour la dinitro-2.4 aniline, 13100 à $\lambda = 4\,600$ Å pour le nitrocarbazole et 30 200 à $\lambda = 4\,850$ Å pour la nitro-4 diphénylamine.

Nous avons ensuite utilisé cette méthode pour la nitro-2 diphénylamine et l'*o*-nitraniline. Pour chacun de ces composés, nous avons d'abord déterminé les ε_i dans des domaines déjà connus et par récurrence, nous avons calculé la fonction d'acidité à l'aide de la figure 2. Les coefficients d'absorption des formes ioniques de la nitro-2 diphénylamine et de l'*o*-nitraniline sont respectivement de 9 300 à $\lambda = 5\,400$ Å ($\varepsilon_m = 0$) et 6 000 à $\lambda = 4\,800$ Å ($\varepsilon_m = 1100$).

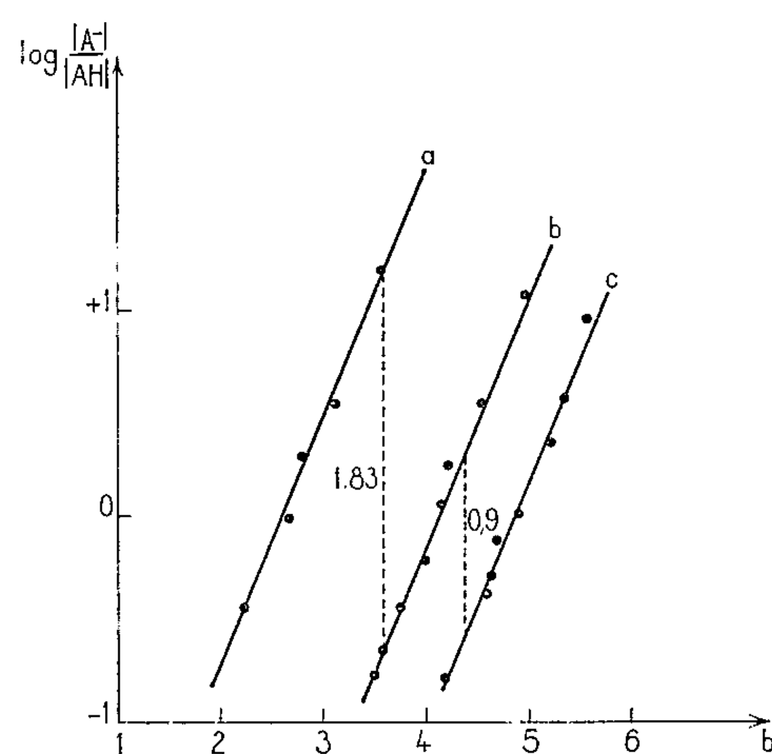


Fig. 2.

(*a*) nitro-4 diphénylamine; (*b*) nitro-2 diphénylamine; (*c*) ortho-nitraniline.

Les pK^{CH_3OH} de la nitro-2 diphénylamine et de l'*o*-nitraniline déduits de la pente des droites de la figure 1 et aussi de la figure 2 concordent parfaitement et sont respectivement égaux à 21,38 et 22,28. La fonction d'acidité H_M est pratiquement linéaire jusqu'à 5,6 M. Les tableaux I et II résument les résultats et la figure 1 illustre le procédé d'extrapolation.

TABLEAU I.

Nitro-2 diphénylamine. $\lambda = 5\,400$ Å ; $\varepsilon_m = 0$.

b.	H_M.	h_M.	ε.	$\frac{10^5}{\varepsilon}$.	$\varepsilon_i - \varepsilon$.	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_i - \varepsilon}$.	$\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_i - \varepsilon}$.	H_M trouvée.
3,5.....	20,62	2,4 . 10^{-21}	1 360	73,5	7 940	0,171	−0,776	20,62
3,75....	20,93	1,175 »	2 500	40	6 800	0,366	−0,434	20,95
4,15....	21,42	3,8 . 10^{-22}	5 000	20	4 300	1,16	0,065	21,44
4,25....	*21,53	*2,95 »	5 950	*16,8	3 350	1,78	0,249	21,63
4,55....	*21,9	*1,26 »	7 250	*13,8	2 050	3,53	0,548	21,93
5.......	*22,45	*3,55 . 10^{-23}	8 600	*11,6	700	12,3	1,089	22,47

TABLEAU II.

o-nitraniline. $\lambda = 4\,800$ Å ; $\varepsilon_m = 1\,100$.

b.	H_M.	h_M.	ε.	$\varepsilon - \varepsilon_m$.	$\frac{10^5}{\varepsilon - \varepsilon_m}$.	$\varepsilon_i - \varepsilon$.	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon}$.	$\log \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon}$.	H_M trouvée.
4,2.....	21,47	$3,39.10^{-22}$	1 780	680	147	4 220	0,161	−0,793	21,49
4,6.....	21,96	1,1 »	2 540	1 440	69,44	3 460	0,416	−0,381	21,9
4,65....	22,02	$9,55.10^{-23}$	2 760	1 660	60,24	3 240	0,512	−0,290	22
4,7.....	22,08	8,32 »	3 050	1 950	51,3	2 950	0,661	−0,18	22,10
4,9.....	22,33	4,68 »	3 550	2 450	40,8	2 450	1	0	22,28
5,25....	*22,75	*1,78 »	4 500	3 400	*29,4	1 500	2,266	0,355	22,64
5,35....	*22,87	*1,35 »	4 950	3 850	*26	1 050	3,666	0,564	22,85
5,6.....	*23,18	$^*6,61.10^{-24}$	5 950	4 850	*20,6	50	9,7	0,986	23,26
5,85....	*23,5	–	6 000	–	–	–	–	–	–

(*) Valeurs déduites après l'établissement de H_M.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) R. SCHAAL et G. LAMBERT, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 1164.
(2) F. PEURÉ et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2636.
(3) C. VERMESSE, *J. Chim. Phys.*, 1965 (sous presse).

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de perturbations des ions* SO_4^{--} *dans les sulfates orthorhombiques de potassium, ammonium, rubidium et césium.* Note (*) de MM. **Jacques E. Guerchais**, **André Haumesser** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les perturbations de l'ion SO_4^{--} dans le réseau cristallin des sulfates orthorhombiques de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium sont décelées à l'aide de la spectrographie infrarouge. Le groupe de site C_s de l'ion explique l'apparition de nombreuses bandes d'absorption. Une relation est trouvée entre le décalage des fréquences des vibrations de valence et les rayons ioniques des cations.

Le champ cristallin entourant un ion polyatomique dans le réseau cristallin d'halogénure alcalin agit comme élément perturbateur des niveaux d'énergie ainsi que l'ont montré J. A. A. Ketelaar [(1) à (4)], J. C. Decius [(5), (6)] et leurs collaborateurs. Mais l'influence du cation sur les ions a été très peu examinée ou si elle a déjà fait l'objet d'études on n'a pas tenu compte des autres facteurs qui peuvent intervenir.

Pour étudier l'influence du cation à l'aide de la spectrographie infrarouge, plusieurs conditions sont nécessaires, en particulier choisir : des anions identiques, des composés qui cristallisent dans le même système et qui possèdent le même groupe spatial, mais aussi choisir des cations de même charge dont les rayons ioniques sont suffisamment différents afin de mesurer le déplacement des nombres d'ondes en fonction de ces rayons. Les sulfates de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium répondent à ces conditions. Nous allons montrer comment les cations K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ perturbent les niveaux d'énergie de l'ion SO_4^{--}.

Dans un milieu isotrope, l'ion SO_4^{--} a une configuration tétraédrique T_d car on peut admettre que les liaisons entre le soufre et l'oxygène se font par les orbitales sp^3 du soufre. Le spectre de vibration doit donc posséder neuf vibrations, une du type A_1, une du type E, deux du type F_2, désignées par ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 [notation de G. Herzberg (7)]; seules les deux dernières sont actives en absorption. Dans les sulfates cristallisés, le groupe de site de l'ion SO_4^{--} sera, soit identique au groupe de l'ion libre, soit à l'un des sous-groupes de T_d c'est-à-dire : T, D_{2d}, C_{3v}, S_4, D_2, C_{2v}, C_3, C_2 et C_s.

Les sulfates alcalins choisis cristallisent dans le système orthorhombique et sont tous du type β K_2SO_4. Leur groupe spatial est D_{2h}^{16} (P *nam*). Le sulfate de sodium anhydre est aussi orthorhombique mais l'entourage de l'ion sodium est de six oxygènes; le sulfate de lithium n'est pas orthorhombique et l'entourage du lithium est de quatre oxygènes (structure phénacite), tandis que dans les sulfates orthorhombiques du type β K_2SO_4 le cation a une coordination de neuf.

L'attribution des bandes de l'ion SO_4^{--} est bien connue [d'après G. Herzberg (7) : $\nu_1 = 981$ cm^{-1}, $\nu_2 = 451$ cm^{-1}, $\nu_3 = 1104$ cm^{-1}, $\nu_4 = 613$ cm^{-1}] et les fréquences des vibrations internes (8) dans un cristal

se retrouvent à des fréquences voisines de celles de l'ion dans un milieu isotrope. Il est donc facile d'attribuer les bandes observées à un ensemble ([8]) déterminé. Les spectres ont été réalisés par suspension du sel dans le nujol à l'aide d'un appareil Beckman IR 9 (KBr et réseaux). La résolution est de l'ordre du cm^{-1}. La largeur de fente est de 0,4 à 0,8 mm. Les sulfates sont des produits commerciaux très purs.

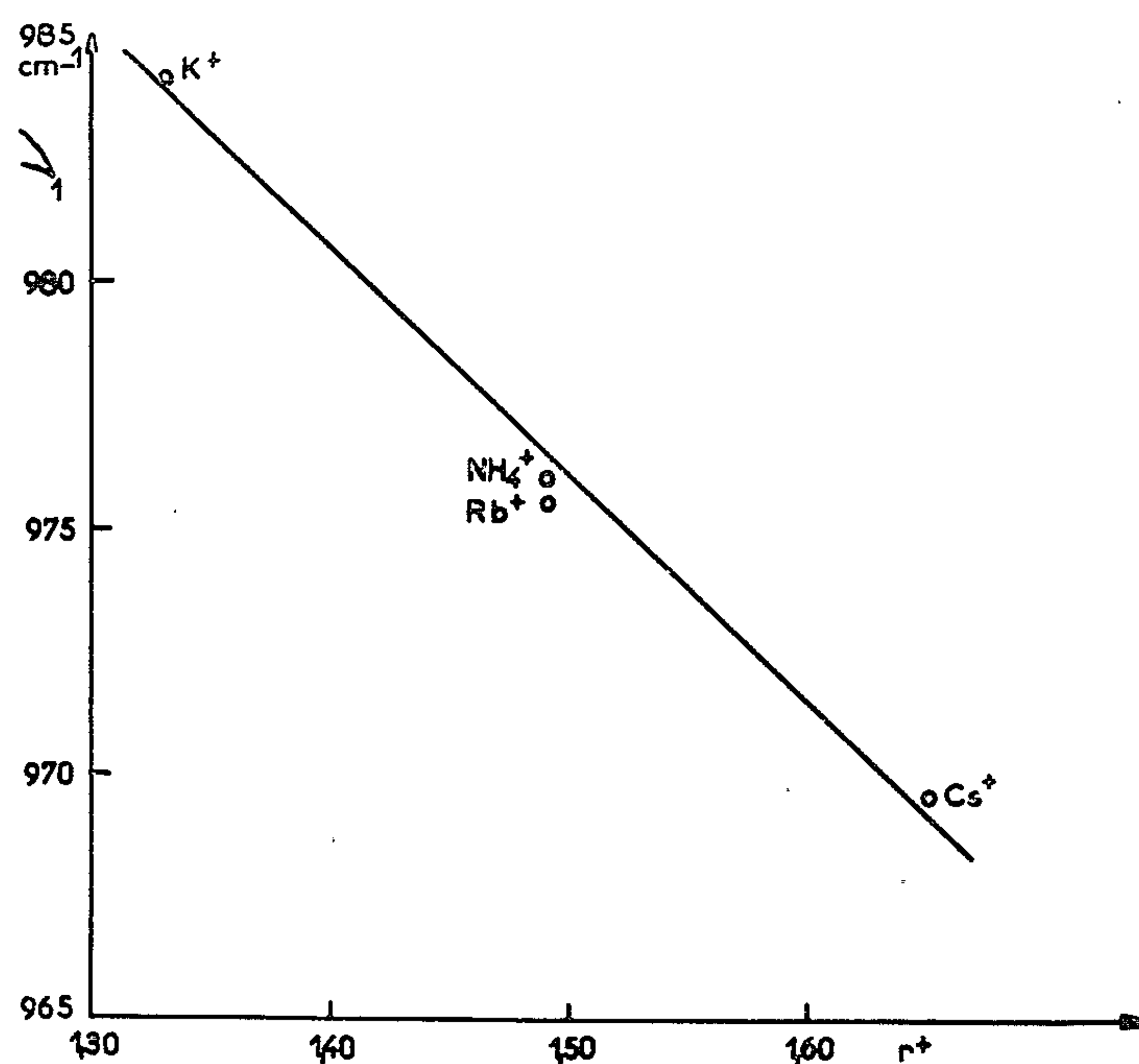


Fig. 1.

L'influence du cation peut être étudiée par le déplacement de vibrations de valence ν_1 et ν_3 car elles correspondent aux variations de longueur soufre-oxygène. Les valeurs observées sont données dans le tableau I;

TABLEAU I.

	Ensemble ν_1 (cm^{-1}).		Ensemble ν_3 (cm^{-1}).
K_2SO_4	984	1177	1140 (épaulement)
$(NH_4)_2SO_4$	977	1095	1110 »
Rb_2SO_4	976	1106	1152 »
Cs_2SO_4	969,5	1100	1130 »

celles-ci sont approximatives dans le cas de ν_3; la bande est large et il est difficile de définir le minimum de transmission.

Seul ν_1 nous permet d'examiner l'influence du cation; en effet la bande correspondante est facile à pointer. La présence de ν_1 dans l'absorption des cristaux s'explique car le groupe de site de l'ion est C_s (m). Il en résulte une déformation et la vibration donne un faible moment dipolaire.

Si l'on construit la courbe (*fig.* 1) des valeurs du nombre d'onde de ν_1 en fonction du rayon ionique du cation, on constate que plus un cation

est lourd plus le déplacement se situe vers les basses fréquences, résultat déjà observé d'une façon générale, mais, surtout, que les quatre points peuvent être mis approximativement sur une droite ; ce qui semble confirmer que les déplacements de la vibration de valence sont directement proportionnels au volume du cation.

Comme on ne peut pas étudier l'influence du cation à l'aide de ν_3, nous avons pensé que nous pourrions le faire à l'aide du premier harmonique. La présence d'une bande large pour ν_3 peut en effet s'expliquer par les

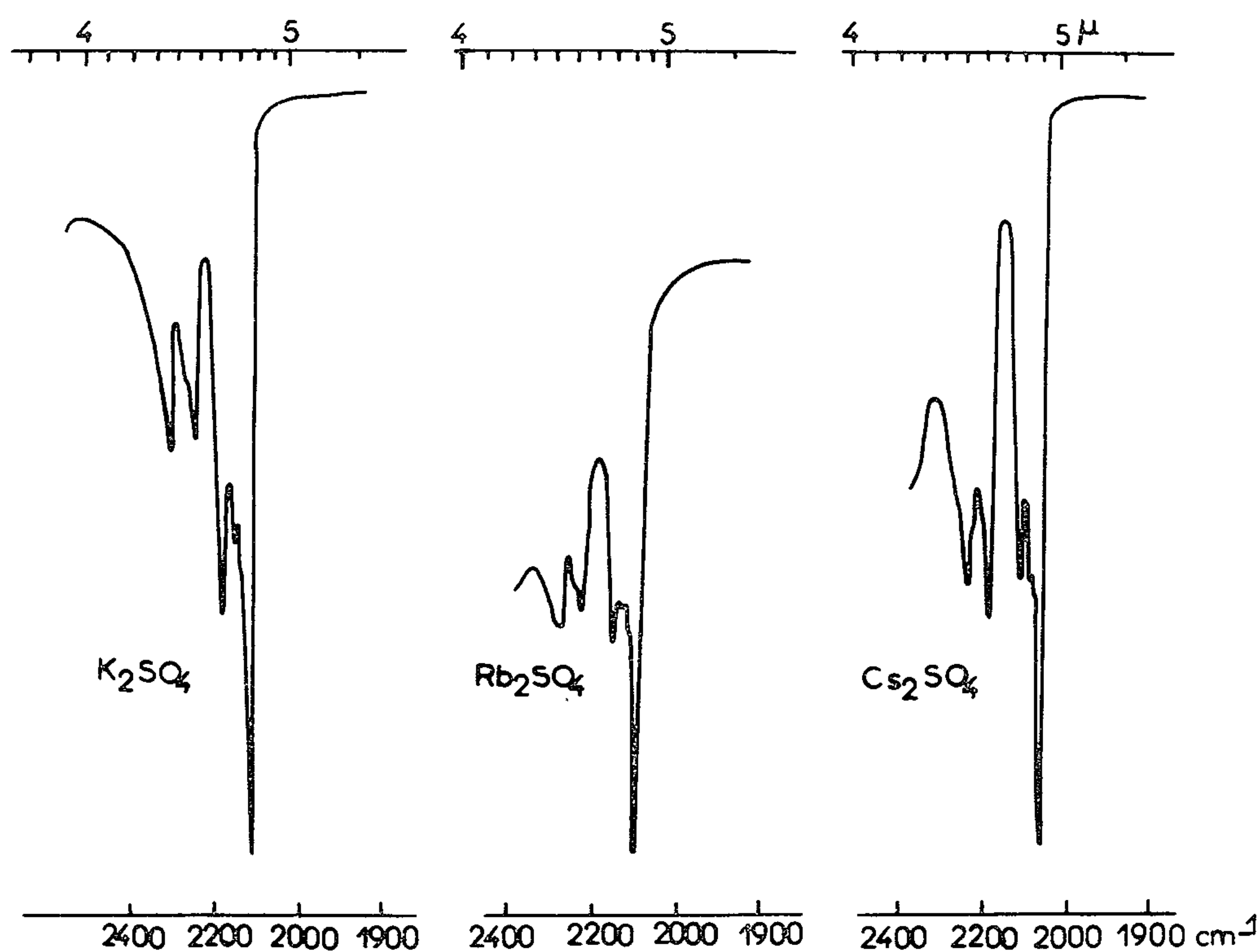


Fig. 2.

règles de R. S. Halford [9]. Par corrélation entre le groupe T_d et le groupe C_s la bande du type F_2 (ν_3) dans le groupe T_d se divise en trois bandes dans le groupe C_s. Pour le premier harmonique, ces trois bandes donnent six bandes actives en absorption si l'on tient compte des propriétés de multiplication des représentations irréductibles (en première approximation, à cause des couplages). Ces trois bandes ne sont pas visibles avec les sulfates alcalins, mais elles sont très nettement séparées dans le cas de $BaSO_4$ car l'ion SO_4^{--} y est beaucoup plus perturbé [10]. Les bandes correspondant à l'ensemble $2\nu_3$ sont représentées sur la figure 2; elles se placent dans la région de 2 100-2 200 cm^{-1}. Sur cette figure nous n'avons pas représenté la transmission car les courbes correspondent à des agrandissements. Nous pouvons faire quelques remarques : 1°, $2\nu_3$ comprend de nombreuses

bandes et ne provient donc pas d'une seule, mais d'un ensemble de bandes ν_3 ; 2°, $2\nu_3$ a la même allure pour les différents sulfates.

Les fréquences de l'ensemble $2\nu_3$ sont données dans le tableau II. Il n'a pas été possible de donner les valeurs des fréquences du sulfate d'ammonium à cause de l'absorption du rayonnement transmis par l'ion NH_4^+. On constate encore que les trois points correspondant aux

TABLEAU II.

	$2\nu_3$ (cm⁻¹).					
K_2SO_4	2 088	2 100	2 120	2 152	2 214	2 272
Rb_2SO_4	2 072	2 087	2 099	2 127	2 201	2 252
Cs_2SO_4	2 052	2 069	2 077	2 100	2 178	2 221

sulfates de cations différents sont alignés comme dans le cas de la figure 1. Mais on s'attend cependant à une moins bonne précision à cause de l'anharmonicité des vibrations.

A l'aide des ensembles des bandes fondamentables et de l'ensemble $2\nu_3$ nous montrons que les ions SO_4^{--} des sulfates orthorhombiques de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium sont perturbés dans le réseau à cause de l'abaissement de symétrie. Le déplacement des vibrations de valence semble être une fonction linéaire du rayon ionique du cation.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. A. A. KETELAAR, C. HAAS et J. VAN DER ELSKEN, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 624.
(2) J. A. A. KETELAAR et J. VAN DER ELSKEN, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 336.
(3) J. A. A. KETELAAR et C. J. H. SCHUTTE, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 1240.
(4) J. A. A. KETELAAR, C. J. H. SCHUTTE et B. L. SCHRAM, *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 336.
(5) A. MAKI et J. C. DECIUS, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1003.
(6) J. C. DECIUS, E. H. COKER et G. L. BRENNA, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1281.
(7) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 1947.
(8) J.-P. MATHIEU, *Spectre de vibration et symétrie*, Hermann, Paris, 1945.
(9) R. S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 8.
(10) P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 503.

(*Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'acide antimonique échangeur d'ions. Mise en évidence et nature des échanges.* Note (*) de M. **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Champetier.

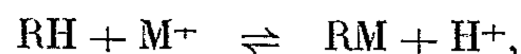
L'acide antimonique, isolé de sa solution aqueuse par dessiccation à température modérée, est un échangeur de cations. Cette propriété est mise en évidence, en même temps que sont indiquées quelques caractéristiques générales de l'échangeur.

L'existence d'une interaction complexe entre les ions alcalins et l'acide antimonique a été reconnue par divers auteurs. Delacroix ([1]) et Lottermoser ([2]), titrant l'acide antimonique soluble par un hydroxyde alcalin, montrent que la quantité de base consommée dépend de la nature du cation, ce qu'ils attribuent à la formation de polyantimoniates divers. Un phénomène voisin a été observé lors de l'hydrolyse à pH 9 des polyantimoniates solubles ([3]) : en présence d'ions alcalins se trouvent libérées des acidités rapidement titrables, sans dépolymérisation, alors qu'en présence d'ions tétraméthylammonium ces mêmes acidités ne sont titrables que lentement, avec dépolymérisation du support antimonique. Par ailleurs Jander et Simon ([4]) ont montré qu'en milieu acide le sulfate de lithium est absorbé par l'acide antimonique solide mais le mécanisme de l'absorption n'a pas été précisé. En cherchant à relier ces diverses propriétés de l'acide antimonique nous avons pu établir qu'elles résultent dans tous les cas de son aptitude à fonctionner comme échangeur de cations.

Préparation de l'échangeur. — L'acide antimonique est préparé à partir d'une solution aqueuse d'hexahydroxoantimoniate, $KSb(OH)_6$, qu'on verse sur une colonne renfermant une résine sulfonique (Dowex 50 W-X 2, 100/200 mesh) sous forme H. A la sortie de la colonne on obtient une solution colloïdale opalescente qui s'éclaircit peu à peu et devient parfaitement limpide au bout de 1 h à 20°. Si l'on conserve plus longtemps cette solution à température ordinaire, une opalescence apparaît à nouveau au bout de 24 h, puis un trouble de plus en plus important, mais l'acide antimonique ainsi insolubilisé ne dépose que très lentement et colmate les filtres. On évite cet inconvénient, et accélère la polymérisation, en évaporant directement à 70-90°, ce qui donne un résidu sec de composition $Sb_2O_5.3$ à $4\ H_2O$. D'autres modes opératoires ont été essayés (évaporation à basse température sous pression réduite, dessiccation à des températures plus élevées) mais on obtient ainsi des produits dont la capacité d'échange est plus faible ([5]). L'acide antimonique solide possède une structure macromoléculaire d'une grande cohésion car il résiste à

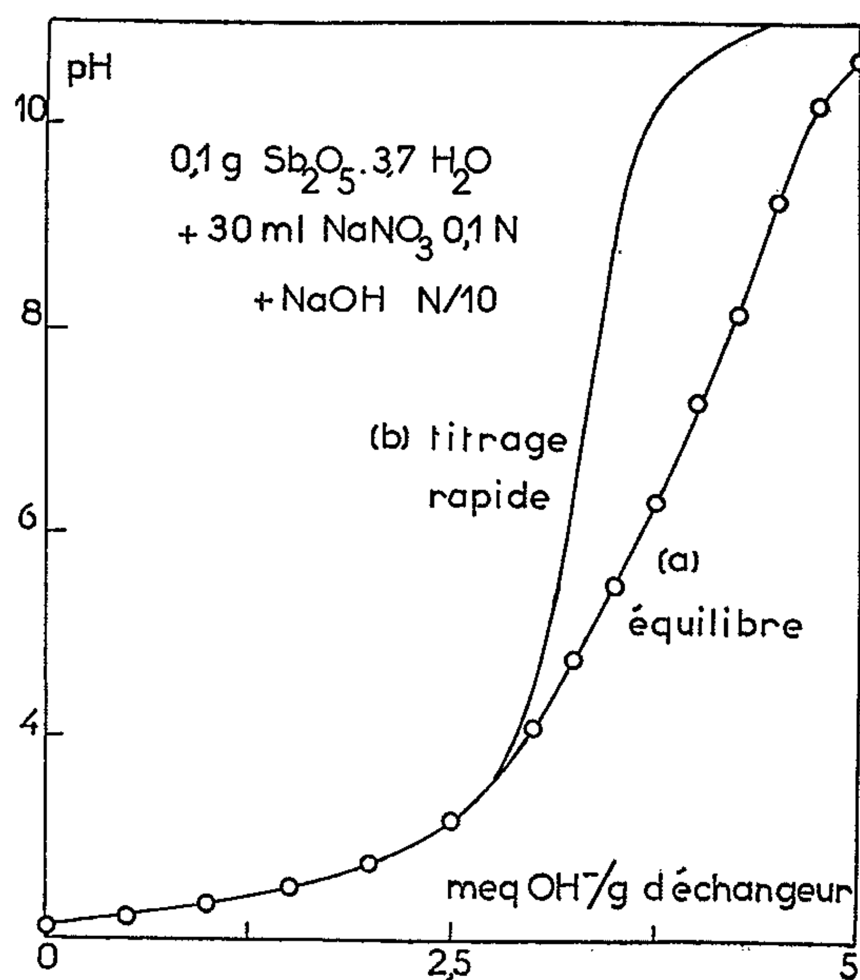
tout essai de dissolution par l'eau chaude et par l'acide chlorhydrique 3-4 N à température ordinaire; de même il n'est pas réductible par les iodures en milieu chlorhydrique, ce qui le distingue nettement des composés non condensés solubles et réductibles tels que $Sb(OH)_6^-$, $SbCl_6^-$, etc.

Mise en évidence et nature de l'échange. — Lorsqu'une solution saline, par exemple $NaNO_3$, est mise en contact avec l'acide antimonique solide, ce dernier absorbe le cation mais non l'anion du sel. Simultanément se trouve libérée une quantité équivalente d'ions hydrogène. Il se produit donc un échange cationique obéissant à l'équation



$$RH + M^+ \rightleftharpoons RM + H^+,$$

où R représente le réseau de la macromolécule et H l'hydrogène qui est échangé. Le phénomène est réversible, un excès d'acide fort redonnant l'acide antimonique initial, et il a lieu avec tous les ions alcalins ou alcalino-terreux. Par exemple 1 g d'acide antimonique est agité avec 50 ml de



$NaNO_3$ 0,1 M et l'on filtre. Les concentrations initiale et finale du sodium en solution sont mesurées avec un photomètre de flamme, celle de l'hydrogène par titrage avec une solution de soude : on trouve 2,02 méquiv de Na^+ fixé et 2,10 méquiv de H^+ libéré. Dans les mêmes conditions l'acide antimonique agité avec de l'eau distillée ne libère qu'une quantité négligeable d'ion H^+.

Comme pour les échangeurs organiques la substitution de l'ion hydrogène par un cation métallique a lieu sans changement de phase, c'est-à-dire que la charpente polydimensionnelle de l'acide antimonique est conservée. Ceci est prouvé par le fait que la composition $\overline{M}/\overline{H}$ de l'échangeur varie

de façon continue lorsqu'est modifiée la composition M/H de la solution en équilibre. On constate par ailleurs qu'après l'échange cationique les produits possèdent la même inertie chimique (insolubilité dans les acides et les bases, pas de réduction par les iodures) que l'acide antimonique initial, même si l'échange est effectué en milieu très acide ou légèrement alcalin. Il n'y a donc pas dégradation de la structure initiale en produits monomères tels que hexachlorure ou hexahydroxoantimoniate.

Contrairement aux échangeurs organiques l'acide antimonique $HSbO_3.yH_2O$ a une capacité d'échange dépendant de la nature du cation qui lui est opposé [6]. Si M^{n+} est ce cation, le produit obtenu après des contacts répétés renferme généralement moins de 1 équiv de cation métallique par atome d'antimoine, c'est-à-dire que sa composition est de la forme $M_{x/n}H_{1-x}SbO_3.yH_2O$, où x reste inférieur à 1. Seul semble faire exception l'argent pour lequel on obtient $x = 1$. L'antimoniate d'argent $AgSbO_3.yH_2O$, ainsi préparé par échange, a donc la même composition Ag : Sb que l'hexahydroxoantimoniate $AgSb(OH)_6$ obtenu en précipitant une solution de $KSb(OH)_6$ par un sel d'argent, mais il en diffère nettement par ses autres propriétés :

$AgSb(OH)_6$.	$AgSbO_3.yH_2O$.
Blanc	Jaune verdâtre
Soluble dans NH_3	Insoluble dans NH_3
Réductible par I^-	Non réductible par I^-

De plus les produits desséchés à température ordinaire perdent par calcination à 800° (qui donne $AgSbO_3$) une quantité d'eau différente : exactement $3H_2O$ pour l'hexahydroxoantimoniate, mais entre 1 et $1/2H_2O$ pour le produit de l'échange. Toutes ces propriétés prouvent la structure condensée du composé jaune : malgré une stœchiométrie très simple, ce corps est certainement un polyantimoniate dont les atomes d'antimoine sont liés les uns aux autres par des ponts d'oxygène.

Courbes de titrage. — Le titrage des ions hydrogène de l'acide antimonique solide par une base est gouverné par ces phénomènes d'échange, car le départ de protons dépend, non pas de la force de la base, mais de l'affinité du cation pour l'échangeur. Par exemple avec l'hydroxyde de tétraméthylammonium, base forte, il n'y a aucune neutralisation de l'acide antimonique, alors que la neutralisation est très appréciable avec l'ammoniac, base faible. Corrélativement les expériences d'échange effectuées avec les chlorures d'ammonium correspondants montrent qu'il y a un échange important si l'ion ammonium n'est pas substitué, mais un échange presque nul si l'ion ammonium est tétrasubstitué (effet de tamisage). On observe une différence du même type entre les pouvoirs neutralisants de la soude et de la potasse, cette dernière étant moins active à cause de la taille plus élevée de l'ion potassium (rayon des ions anhydres).

La courbe de titrage par la soude (en présence d'un sel de sodium en excès constant) est représentée par la courbe (*a*), les déterminations étant effectuées point par point à l'équilibre. Elle montre un point équivalent vers pH 9 et aucun point d'inflexion intermédiaire. Avec la potasse en présence d'un excès de KNO_3 les résultats sont analogues, sauf que pour un même pH la consommation de base est plus faible. Si le titrage est effectué rapidement (par exemple en 3 mn, avec un dispositif enregistreur délivrant la base à vitesse constante), on obtient la courbe (*b*), pratiquement confondue avec la précédente dans sa première partie, ce qui indique que dans cette zone, jusqu'à pH 4 environ, les échanges sont rapides. Par contre il existe un décalage au-dessus de pH 4, par suite d'échanges devenant lents aux faibles acidités : à pH 9 l'équilibre n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures.

La pénétration des cations dans le réseau de l'acide antimonique est donc rendue plus difficile au fur et à mesure qu'augmente la fraction de l'échange. Dans la zone des faibles acidités, l'échange cationique s'accompagne parfois d'une légère absorption anionique.

La propriété de l'acide antimonique d'être un échangeur d'ions n'est pas exceptionnelle car ce phénomène a déjà été observé chez bon nombre d'oxydes hydratés tels que Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, SnO_2, etc. [7]. Dans cette famille de composés l'acide antimonique est probablement le plus acide de tous ceux qui ont été étudiés jusqu'à présent; ainsi s'explique le fait qu'aux pH inférieurs à 4 il soit un échangeur de cations uniquement, alors que SnO_2, son voisin proche dans le tableau périodique, ne fonctionne de cette manière qu'aux pH supérieurs à 4 (SnO_2 est un échangeur d'anion aux pH inférieurs à 4). On peut espérer que cette propriété de l'acide antimonique d'échanger en milieu très acide lui permettra de rendre des services appréciables pour séparer les produits issus des réacteurs nucléaires.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) A. E. DELACROIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1899, p. 1049 et 25, 1901, p. 288.
(2) A. LOTTERMOSER, *Z. Elektrochem.*, 33, 1927, p. 514.
(3) J. LEFEBVRE et H. MARIA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4219.
(4) J. JANDER et A. SIMON, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 127, 1923, p. 68.
(5) J. IBERTO et J. LEFEBVRE, Résultats non publiés.
(6) Les essais effectués au laboratoire sur les ions alcalins et alcalino-terreux ont été exposés par F. GAYMARD, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Marseille, juin 1964.
(7) C. B. AMPHLETT, *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, 1964.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Chimie M. P. C.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la production de dimères par électrolyse de différents organométalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Morgat** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette deuxième Note, les auteurs ont étudié et complété leurs travaux sur l'électrolyse de certains composés organométalliques en séries aliphatique, arylique, cyclanique et terpénique.

Dans une Note précédente, nous avons étudié les conditions de production de dimères par électrolyse de divers composés organométalliques tels que magnésiens, cadmiens, lithiens et zinciques [1]. Dans ce présent travail, nous avons complété les résultats déjà obtenus sur les mêmes dérivés organométalliques, appartenant aux séries aliphatique, arylique, cyclanique et terpénique.

1. *Le mécanisme de l'électrolyse des organomagnésiens* a fait l'objet de travaux divers [2]. Par contre, à notre connaissance, tout au moins, la littérature ne mentionne qu'un nombre très restreint de travaux sur l'électrolyse de composés métalliques autres que les organomagnésiens. Dans le cas de l'électrolyse d'autres composés organométalliques, certains auteurs [2] ont noté la nécessité de réunir dans le même milieu réactionnel — lequel possède une faible constante diélectrique — des donneurs et des accepteurs d'électrons pour faciliter l'ionisation, ce qui d'ailleurs est le cas d'une part du diéthyl-zinc, d'autre part de l'éthérate de diéthylmagnésium qui ne sont pas conducteurs dans le benzène, tandis que l'éthérate de $MgBr_2$ et celui de C_2H_5MgBr sont conducteurs dans le benzène car ces derniers n'ont qu'un très faible pouvoir de donneur. Par contre le diéthyl-zinc est conducteur dans l'éther qui solvate le cation $R\text{-}Zn^+$.

2. *Les organolithiens.* — Certains auteurs [2] n'ont pas observé d'électrolyse visible des organolithiens. Ils expliquent ce fait par le caractère covalent du lithium. Ceci est probablement dû d'après ces mêmes auteurs, à l'incapacité de l'atome de lithium de servir d'accepteur d'un doublet non partagé. Cependant, lors de nos expériences, nous avons observé le passage d'un courant d'une intensité très faible de l'ordre de quelques milliampères et obtenu de meilleurs rendements que pour les organomagnésiens.

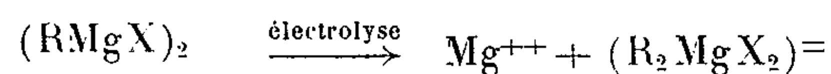
3. *Les organozinciques et les organocadmiens* ont été préparés par les méthodes classiques [3]. Pour l'électrolyse, nous avons utilisé un mode opératoire en tout point analogue à celui décrit précédemment [1]. Dans les deux cas, les rendements en dimères ont été du même ordre de grandeur. Nous avons noté que les organocadmiens étaient aussi conducteurs que les organozinciques. L'échange total du chlorure de cadmium ou du chlorure de zinc sur les organomagnésiens a été vérifié par la réaction bien connue

TABLEAU I.

Bromure de départ de :	R % en dimères des organométalliques suivants ([a]) : Mg.	Li ([1]).	Cd ([2]).	Zn ([2]).	Déterminations physicochimiques de duplication. $É_{lit.}$	$É_{tr.}$	P.	Infra-rouge ([3]).	Cryo-métrie.	$F_{lit.}$	$F_{tr.}$	Nom des dimères.
					Série aliphatique :							
Butyle	41	44	32	30	–	–	–	D	–	–	–	Octane
Amyle	55-60	49	33	32	174	$55/_{10}$	–	D	–	–	–	Décane
Hexyle	45	47	20-21	37	216	$95/_{13}$	–	D	–	–	–	Dodécane
Heptyle	50	42	20	25	253,5	$130/_{11}$	P	D	D	–	–	Tétradécane
Octyle	47	53	30	35	287	$170/_{13}$	P	D	D	19	18	Hexadécane
Nonyle	55-60	52	20	32	305-317	$210/_{10}$	P	D	D	28	27	Octadécane
Décyle	35	50-55	22-25	25-30	343	$240/_{10}$	P	D	D	36,8	37	Eicosane
Undécyle	5-6*	10*	0	0	327	$217/_{11}$	P	D	D	44	44	Docosane
Dodécyle	40	38	17	28	$243/_{13}$	$240/_{10}$	P	D	D	50	51	Tétracosane
Tétradécyle	40	40	66	71	$242/_{3}$	$240/_{1}$	P	D	D	61,5	61	Octacosane
Hexadécyle	52	45	50-55	55	$310/_{15}$	$305/_{10}$	P	D	D	69,7	70	Dotriacontane
Octadécyle	54	40	76	75	$265/_{1}$	$256/_{0,5}$	P	D	D	76	74-75	Hexatriacontane
					Série arylique :							
α-naphtyle	43	48	34	35	$244/_{12}$	$250/_{15}$	P	–	D	160	158	Dinaphtyle
					Série cyclanique :							
Cyclopentyle	35	44	25-30	28	189	$65\text{-}70_{10}$	–	D	–	–	–	Dicyclopentyle
Cyclohexyle	53	50	20	30	233	$112/_{15}$	–	D	–	–	–	Dicyclohexyle
					Série terpénique :							
Bornyle	40	40	0	0	–	–	P	–	D	85	85-86	Dibornyle
Farnesyle	33	30	25	25	$280/_{17}$	$215/_{0,3}$	–	D	–	–	–	Squalène
Fenchyle	35	25	25	20	$156/_{10}$	$180/_{50}$	–	D	–	–	–	Difenchyle
Géranyle	60	33	10 ([2])	32	$150/_{3}$	$210/_{10}$	–	D	–	–	–	Digéranyle
Menthyle	48	50	20	25	$185/_{21}$	$185/_{21}$	–	D	–	–	–	Dimenthyle

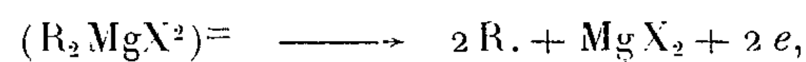
D, dimère; P, purification par zone fondue;
* anomalie;
([a]) Électrolyse dans l'éther anhydre;
([1]) Le lithium est rarement attaqué complètement;
([2]) Le rendement % des organo- cadmiens et zinciques dépend de l'attaque du magnésium;
([3]) Comparaison entre le monomère et le dimère.

de la cétone de Michler. Nous nous bornerons à indiquer la marche suivie en prenant un composé organomagnésien de Grignard comme point de départ :



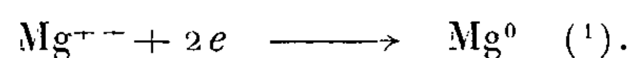
$$(RMgX)_2 \xrightarrow{\text{électrolyse}} Mg^{++} + (R_2MgX_2)^{=}$$

à l'anode :



$$(R_2MgX^2)^{=} \longrightarrow 2R. + MgX_2 + 2e,$$

à la cathode :



$$Mg^{++} + 2e \longrightarrow Mg^0 \quad (^1).$$

Nous avons obtenu les résultats suivants (Tableau I).

Nous avons également examiné le comportement de quelques dimagnésiens préparés par la méthode habituelle à partir de dérivés dibromés correspondants. Soumis à l'électrolyse, nous avons observé les faits suivants :

1° à partir du dimagnésien du dibromopropane nous avons obtenu de l'hexane, du nonane, du dodécane et une paraffine en C_{18} (déterminations physiques : infrarouge, point d'ébullition, point de fusion, cryométrie);

2° à partir du dimagnésien du dibromobutane nous avons obtenu de l'octane, du dodécane et une paraffine en C_{20} (déterminations physiques : infrarouge, point d'ébullition, point de fusion, cryométrie).

Nous avons obtenu les mêmes résultats après électrolyse des dilithiens, ainsi que des composés d'échange du chlorure de cadmium et du chlorure de zinc sur ces dimagnésiens.

(*) Séance du 17 mai 1965.

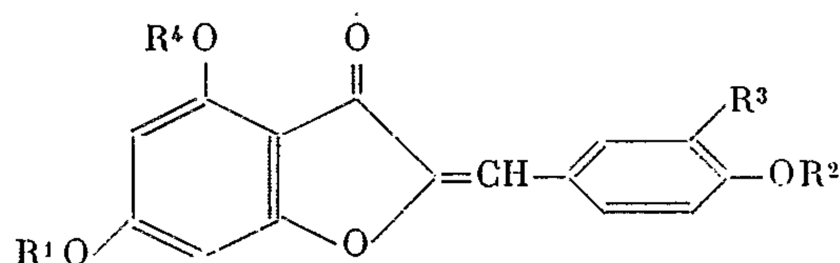
(1) J. L. MORGAT et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 574.
(2) PEARSON et EVANS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2865-2871.
(3) COATES, *Monographies*, Dunod, Paris, 1960, p. 50 et 56.

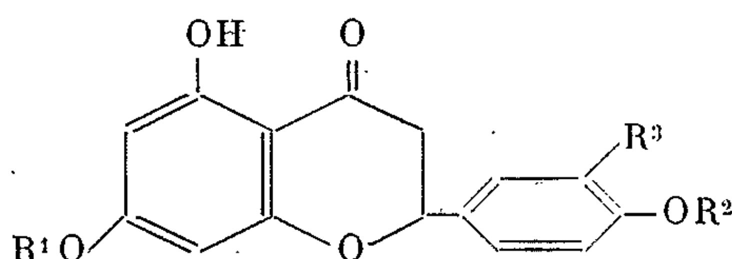
(*École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de glycosides d'aurones par oxydation spontanée de l'ériocitrine, de l'hespéridine et de la naringine.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Georgette Dellamonica**, présentée par M. Marcel Delépine.

En solution aqueuse alcaline, l'hespéridine et la naringine s'oxydent lentement à l'air avec formation des glycosides d'aurones correspondants. Cette oxydation se produit déjà en milieu neutre pour l'ériocitrine et l'aurone formée est identique au produit antérieurement isolé des extraits d'écorce de Citron.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions décrit l'isolement d'un rhamnoglucoside-6 de l'auréusidine (tétrahydroxy-3'.4.4'.6 aurone) (I) à partir d'extraits alcalinoalcooliques d'écorce de Citron ([2]) et nous avions alors supposé que ce glycoside d'aurone pouvait s'être formé au cours de l'extraction alcaline par oxydation spontanée de l'ériocitrine, rutinoside-7 de l'ériodictyol (tétrahydroxy-3'.4'.5.7 flavanone), (II) également présente dans l'écorce de Citron ([3]).





(I) R^1 = rhamnoglucosyl, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = OH$

(III) R^1 = rutinosyl, $R^2 = CH_3$, $R^3 = OH$, $R^4 = H$

(V) R^1 = néohespéridosyl, $R^2 = R^3 = R^4 = H$

(VII) $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = R^4 = CH_3$

(II) R^1 = rutinosyl, $R^2 = H$, $R^3 = OH$

(IV) R^1 = rutinosyl, $R^2 = CH_3$, $R_3 = OH$

(VI) R^1 = néohespéridosyl, $R^2 = R^3 = H$

En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons isolé un peu d'ériocitrine par chromatographie sur colonne de Solka-Floc, puis sur papier, de la fraction précipitable par l'acétate de plomb en milieu neutre de notre extrait de Citron. Le produit obtenu présentait les caractéristiques spectrales et chromatographiques décrites ([3]). 9 mg furent dissous dans 1 cm^3 de soude 2 N dans l'alcool à 40 % et l'évolution de la solution abandonnée à l'air fut suivie par chromatographie sur papier. Les chromatogrammes présentaient cinq à sept taches, dont l'une possédait un R_f et une fluorescence jaune vert virant à l'orangé en présence d'ammoniac analogues à (I).

Après 6 jours, la bande correspondante (R_f 0,18) obtenue sur papier Whatman n° 3 avec l'acide acétique 15 % fut découpée. L'éluat possédait bien un spectre d'aurone, mais il ne donnait pas de précipité rouge avec l'acétate de plomb neutre et la cochromatographie sur papier dans une série de solvants montra qu'il était différent de (I), mais identique à l'aurone (III) précédemment obtenue par Chopin et Durix ([4]) à partir de l'hespéridine (IV) par action de l'eau oxygénée alcaline.

Ce résultat imprévu ne pouvait s'expliquer que par la présence d'hespéridine dans le produit de départ, les deux glycosides possédant un R_f très voisin dans les solvants utilisés. C'est ce que nous avons pu vérifier par examen des aglycones formés par hydrolyse acide, la chromatographie sur papier ou sur plaque révélant la présence d'hespéridine à côté de l'ériodictyol, identifiés par comparaison avec les flavanones témoins.

La précipitation de l'ériocitrine par l'acétate de plomb en milieu neutre s'est donc accompagnée d'une coprécipitation partielle de l'hespéridine qui l'accompagne dans les extraits de Citron ([3]), ([6]). Effectivement, la conservation à l'air d'une solution alcaline hydroalcoolique d'hespéridine pure dans les mêmes conditions que précédemment nous a conduits à la même aurone (III).

Cependant, au cours de chromatographies sur colonne de Solka-Floc de la solution aqueuse de l'extrait brut de Citron ([1]), nous avions observé que des fractions ne contenant au départ que des glycosides de flavanones *dans l'eau pure* évoluaient lentement par conservation avec formation d'une aurone précipitable en rouge par l'acétate de plomb en milieu neutre, dont les propriétés chromatographiques étaient rigoureusement identiques à celles de l'aurone (I) et différentes de celles de l'aurone (III) dérivée de l'hespéridine.

Nous avons donc examiné chromatographiquement l'évolution d'une solution *dans l'eau pure* de la même ériocitrine que nous avions précédemment étudiée en milieu alcalin. Le chromatogramme ne présente initialement qu'une seule tache, correspondant au mélange ériocitrine + hespéridine, mais après 48 h apparaît une tache jaune à propriétés d'aurone dont l'importance augmente progressivement. Après 14 jours, la chromatographie sur papier épais (Arches 310) permit d'isoler un produit identique à l'aurone (I) par ses propriétés spectrales et chromatographiques et la formation d'un précipité rouge avec l'acétate de plomb en milieu neutre [contrairement à l'aurone (III)].

Dans la soude alcoolique 2 N, l'aurone (I) est complètement détruite après 1 h, ce qui explique pourquoi nous n'avons pu isoler que l'aurone (III) dans notre première expérience.

La différence de comportement de l'ériocitrine et de l'hespéridine vis-à-vis de l'oxydation en aurone laissant supposer une influence de la présence d'un OH libre en 4', nous avons également étudié l'évolution à l'air de solutions hydroalcooliques de naringine (néohespéridoside-7 de la trihydroxy-4'.5.7 flavanone) (VI) ([5]). Il n'y a formation lente d'aurone qu'en milieu alcalin et après 40 jours dans la soude hydroalcoolique 2 N nous avons pu isoler par chromatographie sur Solka-Floc et sur papier la néohespéridosyloxy-6 dihydroxy-4.4' aurone (V) correspondante avec un rendement de 2 %. Spectre ultraviolet : λ_{max} 338 et 401 mμ (éthanol); 337 et 402 mμ (AcONa); 385 et 460 mμ ($AlCl_3$). Sur papier Whatman n° 1,

R_f 0,03 (H_2O) ; 0,46 (AcOH, 15 %) ; 0,59 (AcOH, 30 %) ; 0,71 (AcOH, 60 %) ; 0,56 (BAW, 4 : 1 : 5) ; 0,46 (BEW, 5 : 4 : 2,2).

La structure a été établie par identification de l'aglycone obtenu après méthylation et hydrolyse acide avec l'hydroxy-6 diméthoxy-4.4′ aurone (VII) synthétisée par condensation alcaline de l'anisaldéhyde et de l'hydroxy-6 méthoxy-4 coumaranone-3. Cristaux jaunes, F 275-280°. Analyse : $C_{17}H_{14}O_5$, calculé %, C 68,45 ; H 4,73 ; trouvé %, C 68,39 ; H 4,84. Spectre ultraviolet : λ_{max} 391 mμ (log ε 4,44) (éthanol) ; 391 mμ ($AlCl_3$) ; 399 mμ (AcONa).

En conclusion, la transformation spontanée en milieu neutre de l'ériocitrine en un produit identique au rhamnoglucoside d'aurone que nous avions isolé des extraits de Citron montre que ce dernier est bien un rutinoside et qu'il peut avoir été formé aux dépens de l'ériocitrine au cours de l'extraction. La présence de deux OH libres en 3′ et 4′ paraît indispensable, puisque l'hespéridine et la naringine ne se transforment en aurones qu'en milieu fortement alcalin.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. Chopin, G. Dellamonica et P. Lebreton, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 534.

(2) Dûs aux Laboratoires français de Thérapeutique.

(3) R. M. Horowitz et B. Gentili, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2803.

(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4792.

(5) R. M. Horowitz et B. Gentili, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 773.

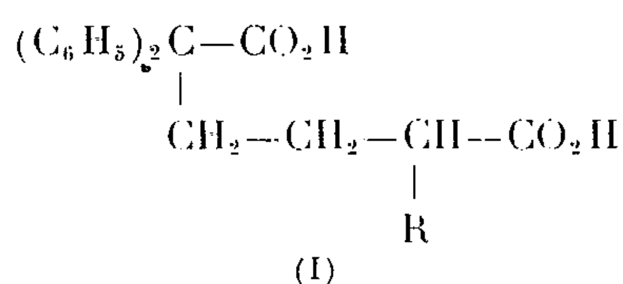
(6) J. Chopin, B. Roux et A. Durix, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3111.

(*Faculté des Sciences*, 93, *rue Pasteur*, *Lyon*, *Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides α, α-diphényl α'-alcoyladipiques et d'α, α-diphényl α'-alcoylcyclopentanones.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur**, Mlle **Liliane Picquet** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

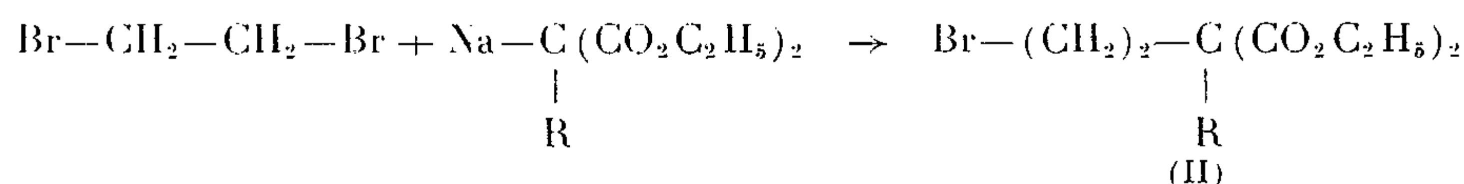
L'utilisation des esters maloniques monosubstitués, du dibromo-1.2 éthane et du diphénylacétonitrile permet de réaliser dans des conditions satisfaisantes la synthèse d'acides α, α-diphényl α'-alcoyladipiques aisément cyclisables en les cyclopentanones substituées correspondantes.

Après différents essais qui nous ont donné des résultats positifs, mais avec des rendements médiocres, et qui seront décrits dans une autre publication, nous avons réalisé dans des conditions satisfaisantes la synthèse d'acides α, α-diphényl α'-alcoyladipiques du type (I) :

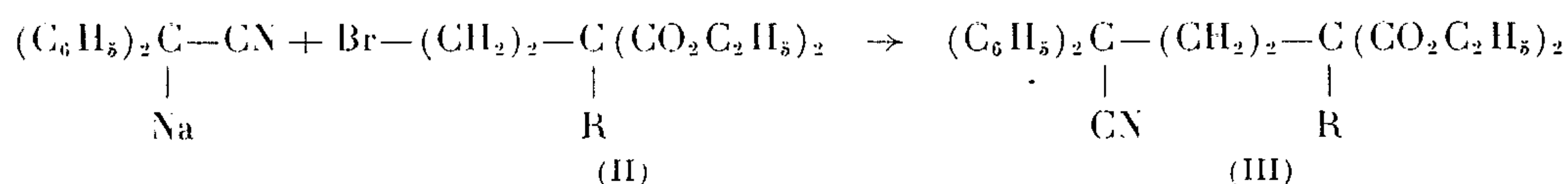


dans les cas où $R = CH_3$ ou C_2H_5 et en utilisant le processus ci-dessous décrit.

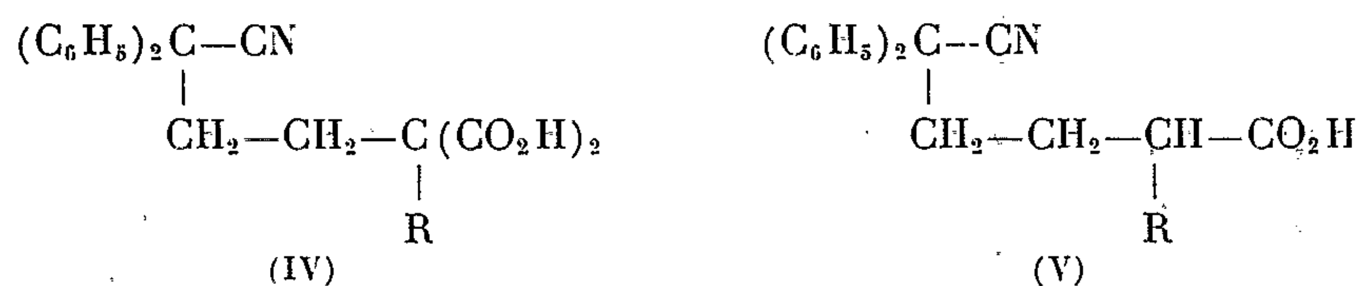
Un ester malonique substitué est transformé en dérivé sodé et est mis à réagir par semi-réaction avec le dibromo-1.2 éthane suivant :



La sodation de l'ester malonique substitué est effectuée dans l'éther anhydre à l'aide de $NaNH_2$ et la semi-condensation avec le dibromo-éthane doit être réalisée au sein du diméthylformamide (D.M.F.). Dans les cas où $R = CH_3$ ou C_2H_5, on isole ainsi un ester malonique disubstitué ω-bromé (II) avec des rendements de l'ordre de 50 %. Les esters maloniques bromés, ainsi isolés, sont des liquides incolores, qui toutefois n'ont pu être obtenus à l'état rigoureusement pur, puisqu'ils décolorent très légèrement une solution chloroformique de brome. Ceci indique qu'au moment de leur isolement ils sont déshalogénés très partiellement par départ de HBr. Néanmoins ils peuvent parfaitement être utilisés tels que pour être condensés au sein du D.M.F. avec le diphénylacétonitrile, sodé par $NaNH_2$. On obtient ainsi des ω-cyanoalcoylmalonates du type (III)



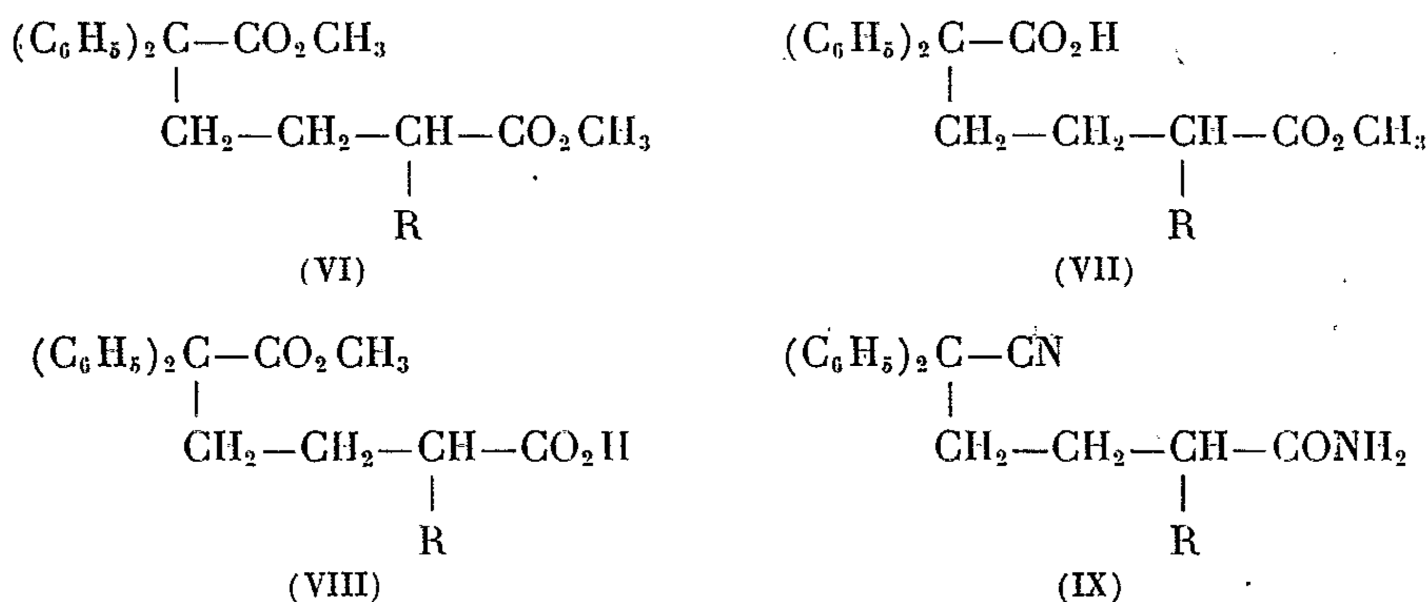
Les rendements de la condensation sont très satisfaisants (50 à 60 %), mais là encore les produits obtenus, les cyanomalonates (III), n'ont pas été isolés à l'état pur, mais directement saponifiés, par la potasse hydro-alcoolique, en acides cyanomaloniques du type (IV), puis aisément décarboxylés en mononitriles des acides adipiques (V) qu'on cherchait à préparer.



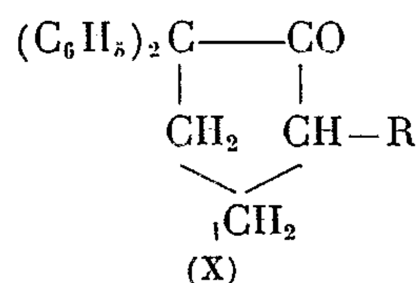
Les deux dernières opérations s'effectuent d'ailleurs avec des rendements quasi quantitatifs. Finalement les acides-nitriles du type (V) sont saponifiés en les acides cherchés (I) avec des rendements de l'ordre de 80 % par l'emploi de la potasse glycolique.

Il a été ainsi possible d'isoler les acides α, α-diphényl α'-méthyl- et α, α-diphényl α'-éthyl-adipiques qui n'étaient pas encore connus.

Divers dérivés fonctionnels de ceux-ci, tels que les diesters diméthyliques (VI) et les esters-acides des types (VII) ou (VIII), ou les nitriles-amides du type (IX) ont pu être également préparés.



Enfin en utilisant le procédé de cyclisation que deux d'entre nous [1] avaient précédemment indiqué à propos des acides diphényl-adipique ou -pimélique à savoir : action de l'anhydride acétique sur les diacides eux-mêmes et distillation du composé formé intermédiairement, il nous a été possible d'obtenir les cyclopentanones diphénylées monosubstituées du type (X) avec de bons rendements (85 %).



Dans le cas où $R = CH_3$ la cyclopentanone correspondante avait déjà été préparée par Easton et ses collaborateurs par un tout autre procédé [2].

Le point de fusion que nous avons obtenu pour elle, F 57-58° (au lieu de F 52-54°), indique que cette méthode d'obtention conduit à un produit plus pur. Par contre la diphényl cyclopentanone éthylée (F 35-37°) n'était pas encore connue.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les constantes de tous les composés isolés au cours de ce travail.

	R.	Formule brute.	F (°C).
Acide cyanomalonique du type (IV)	CH_3	$C_{20}H_{19}O_4N$	189-190
	C_2H_5	$C_{21}H_{21}O_4N$	200-201
Acide-nitrile adipique du type (V)	CH_3	$C_{19}H_{19}O_2N$	110
	C_2H_5	$C_{20}H_{21}O_2N$	73- 74
Acide α, α-diphényl α'-méthyl adipique (I)	CH_3	$C_{19}H_{20}O_4$	170-171
Acide α, α-diphényl α'-éthyl adipique (I)	C_2H_5	$C_{20}H_{22}O_4$	153
Diester diméthylique (VI)	CH_3	$C_{21}H_{24}O_4$	$É_2$ 195°
	C_2H_5	$C_{22}H_{26}O_4$	$É_3$ 208°
Acide-méthylester (VII) + H_2O	CH_3	$C_{20}H_{24}O_5$	83- 85
» » (VII)	C_2H_5	$C_{21}H_{24}O_4$	115
» » (VIII)	CH_3	$C_{20}H_{22}O_4$	110-112
	C_2H_5	$C_{21}H_{24}O_4$	70- 72
Nitrile-amide du type (IX)	CH_3	$C_{19}H_{20}ON_2$	142-143
	C_2H_5	$C_{20}H_{22}ON_2$	137-138
α, α-diphénylcyclopentanone α'-méthylée (X)	CH_3	$C_{18}H_{18}O$	57- 58 (2)
α, α-diphénylcyclopentanone α'-éthylée (X)	C_2H_5	$C_{19}H_{20}O$	35- 37

Le processus de synthèse proposé dans cette Note est sans aucun doute généralisable, non seulement quel que soit R mais également quel que soit le dérivé dihalogéné de départ. Il doit donc permettre d'obtenir un grand nombre d'acides α, α-diphényl α'-substitués adipiques nouveaux et aussi des diacides substitués supérieurs de type analogue ainsi que les diverses cyclanones substituées correspondantes.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 931.

(2) N. R. Easton, H. E. Reiff, G. Svarnas et V. B. Fish, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 260.

(*Laboratoire de Chimie organique A de la Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition pyrogénée des dérivés chlorés du méthane en l'absence d'oxygène et vers 720°.* Note (*) de

M. **Georges Le Moan**, présentée par M. René Fabre.

L'auteur rend compte des résultats obtenus en pyrogénant à 720° : CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et CCl_4. Il les compare à ceux des pyrogénations aux températures seuils où la décomposition se réalise instantanément.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur les produits formés au cours de la pyrogénation en l'absence d'oxygène des dérivés chlorés du méthane, nous avons indiqué dans plusieurs Notes [(4) à (7)] les résultats obtenus en opérant pour chacun d'eux aux températures seuils où la décomposition se réalisait instantanément d'une manière nette : CH_3Cl (720°), CH_2Cl_2 (720-740°), et $CHCl_3$ (480-500°), CCl_4 (630-650°). Nous indiquons dans la présente Note :

— d'une part les résultats obtenus en pyrogénant le chloroforme et le tétrachlorure de carbone à 720°;

— d'autre part les résultats complémentaires apportés depuis les expériences précédentes par l'utilisation de la spectrométrie de masse, concernant la pyrogénation de CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et CCl_4.

Étant donné la grande sensibilité des méthodes analytiques utilisées, nous avons réalisé les pyrogénations sur de faibles volumes de liquides dans un dispositif en circuit fermé analogue à celui utilisé dans l'expérimentation avec le chloroforme (4).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° *Chlorure de méthylène. — Au cours des pyrogénations à* 720°, nous avons constaté qu'à côté de HCl et C [(2), (3), (5), (12)] il se formait de nombreux autres composés en très petites quantités :

a. dans la phase gazeuse : hydrogène, traces de di- et trichloréthylène, traces infimes de tétrachlorure de carbone et peut-être de chloroforme. La présence de ces deux derniers composés avait déjà été signalée par ailleurs [(2), (12)];

b. dans un très petit dépôt jaunâtre à la sortie du four : des dérivés tri-, tétra-, penta- et hexachlorés du benzène, tri-, tétra-, penta-, hexa- et octachlorés du naphtalène, tri-, tétra-, penta- et hexachlorés de la décaline, penta-, hexa-, heptachlorés du diphényle. Nous n'avons jamais retrouvé de : monochloréthylène (11), tétrachloréthane et tétrachloréthylène (2), chlorure de méthyle [(2), (12)], méthane (12).

Au cours des pyrogénations à 500° à évolutions lentes, nous avons par contre détecté la présence à côté de traces de dichloréthane et de di- et trichloréthylène, de quantités notables de chlorure de méthyle et de traces de tétrachloréthylène.

2° *Chloroforme.* — Nous avons confirmé au cours de nouvelles *pyrogénations à* 500° la formation des composés suivants : HCl, tétrachloréthylène, hexachloréthane, pentachloréthane, tétrachlorure de carbone, hexachlorobenzène, hexaclorobutadiène, carbone, traces de chlorures de méthylène et de trichloréthylène [(1), (13)]. Nous avons pu en outre détecter la présence :

a. dans la phase gazeuse; de traces d'hydrogène et de méthane;

b. dans la phase liquide, d'un composé de masse 294, peut-être de l'heptachlorobutène;

c. dans des dépôts goudronneux à la sortie du four, de petites quantités de composés octachlorés correspondant aux masses moléculaires suivantes : 342 (octachloropentène ?), 352 (octachlorohexatriène ou octachlorocyclohexadiène ?), 376 (très probablement de l'octachlorostyrène).

Les pyrogénations à 720° se sont distinguées des précédentes par l'absence de pentachloréthane, chlorure de méthylène, composé de masse 342. Les quantités d'hexachloréthane, d'hexachlorobutadiène et de goudrons formés étaient moins grandes.

3° *Tétrachlorure de carbone.* — La décomposition pyrogénée du tétrachlorure de carbone en l'absence d'oxygène à 650 et 720° n'a produit contrairement aux autres dérivés chlorés du méthane, que très peu de composés. La décomposition à 720° diffère de celle à 650° par la formation, à côté de chlore et d'hexachloréthane, de quantités appréciables de tétrachloréthylène et l'absence de dichloracétylène. L'absence de tétrachloréthylène à 650° qui nous avait surpris (6) et son apparition à 720° confirment les résultats de différents auteurs [(1), (8), (9), (10), (11)] signalant sa formation en quantité croissante aux hautes températures.

Il apparaît donc à la lecture de ces résultats que, si les températures seuils de pyrogénation instantanée des quatre dérivés chlorés du méthane sont très différentes, les produits résultant de leur pyrogénation à 720° le sont également. Pour un même dérivé, ces produits sont par contre identiques, à quelques exceptions près, à ceux obtenus aux températures seuils de pyrogénation instantanée.

(*) Séance du 17 mai 1965.
(1) M. F. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc. London.*, 1821, p. 47.
(2) R. M. Hoare, R. G. W. Norrish et G. Whittingham, *Proc. Roy. Soc.*, A 250, 1959, p. 180.
(3) R. E. Kinney et E. Gorin, Brevet U. S. n° 2.488.996 et C. A., 43, 1949.
(4) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2602.
(5) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2462.
(6) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 179.
(7) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1535.
(8) W. Löb, *Z. Electrochemie*, 7, 1901, p. 903.
(9) V. Regnault, *Ann. Chim. Phys.* 70, 1839, p. 107.
(10) V. Regnault, *Ann. Chim. Phys.* 71, 1839, p. 385.
(11) G. P. Semeluck et R. B. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, 3793.
(12) M. Vacherot, R. Mari et M. Niclause, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1945.
(13) M. Vacherot et N. Parant, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3938.
(14) H. B. Weiser et F. E. Wightman, *J. Phys. Chem.*, 23, 1919, p. 415.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.* et *Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés spiranniques α- et β-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Henri Christol** et **Robert Vanel**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse de carbures éthyléniques α-spiranniques a été réalisée par réactions d'Hofmann et de Cope à partir des α-spiroamines. Ces composés ont été identifiés et comparés à leurs isomères β-spiranniques.

Les hydrocarbures spiranniques α-éthyléniques (II) sont des composés qui ne sont pas accessibles à l'état de pureté à partir de composés α-spiranniques soumis à des réactions acidocatalysées. On sait, en effet, que la déshydratation des α-spiroalcools (1), la désamination nitreuse des α-spiroamines (2), l'acétolyse des tosylates d'α-spiroalcools (3) provoquent des transpositions conduisant à des mélanges d'hydrocarbures où dominent les composés bicycliques. Nous avons donc recherché une voie d'accès aux composés possédant en α ou β du carbone spirannique une double liaison.

Les hydrocarbures spiranniques β-éthyléniques (I) sont obtenus (Rdt 80%) par réaction de Wolff-Kishner sur les spirocétones provenant d'une réaction de Diels-Alder entre le butadiène et les bases de Mannich des cyclanones (4). La chromatographie en phase gazeuse de ces carbures, de même que leur spectre R. M. N., permet d'affirmer que leur degré de pureté est au minimum de 99,5 %.

Leurs caractéristiques spectrographiques sont les suivantes :

Spiro-(4.5) décène-7 (I *a*) : $\acute{E}_{18}$ 72°; n_D^{20} 1,4839; spectre infrarouge : 3 023 (=C—H), 1650 (C=C) et 645 cm^{-1} (déformation HC=CH); R. M. N. : multiplet présentant quatre signaux principaux à 1,37, 1,45, 1,53 et $1,65.10^{-6}$ (10 H), multiplet dont le pic le plus intense est à $1,88.10^{-6}$ (4H) et singulet à 5,56 (2 H).

Spiro-(5.5) undécène-2 (I *b*) : $\acute{E}_{20}$ 92°; n_D^{20} 1,4922; spectre infrarouge : 3 022 (=C—H), 1652 (C=C), et 643 cm^{-1} (déformation HC=CH); R. M. N. : multiplet dont le pic le plus intense est à $1,39.10^{-6}$ (12 H), multiplet centré à $1,88.10^{-6}$, le pic le plus intense étant à 1,83 (4 H) et multiplet de trois signaux centré à $5,53.10^{-6}$ (2 H).

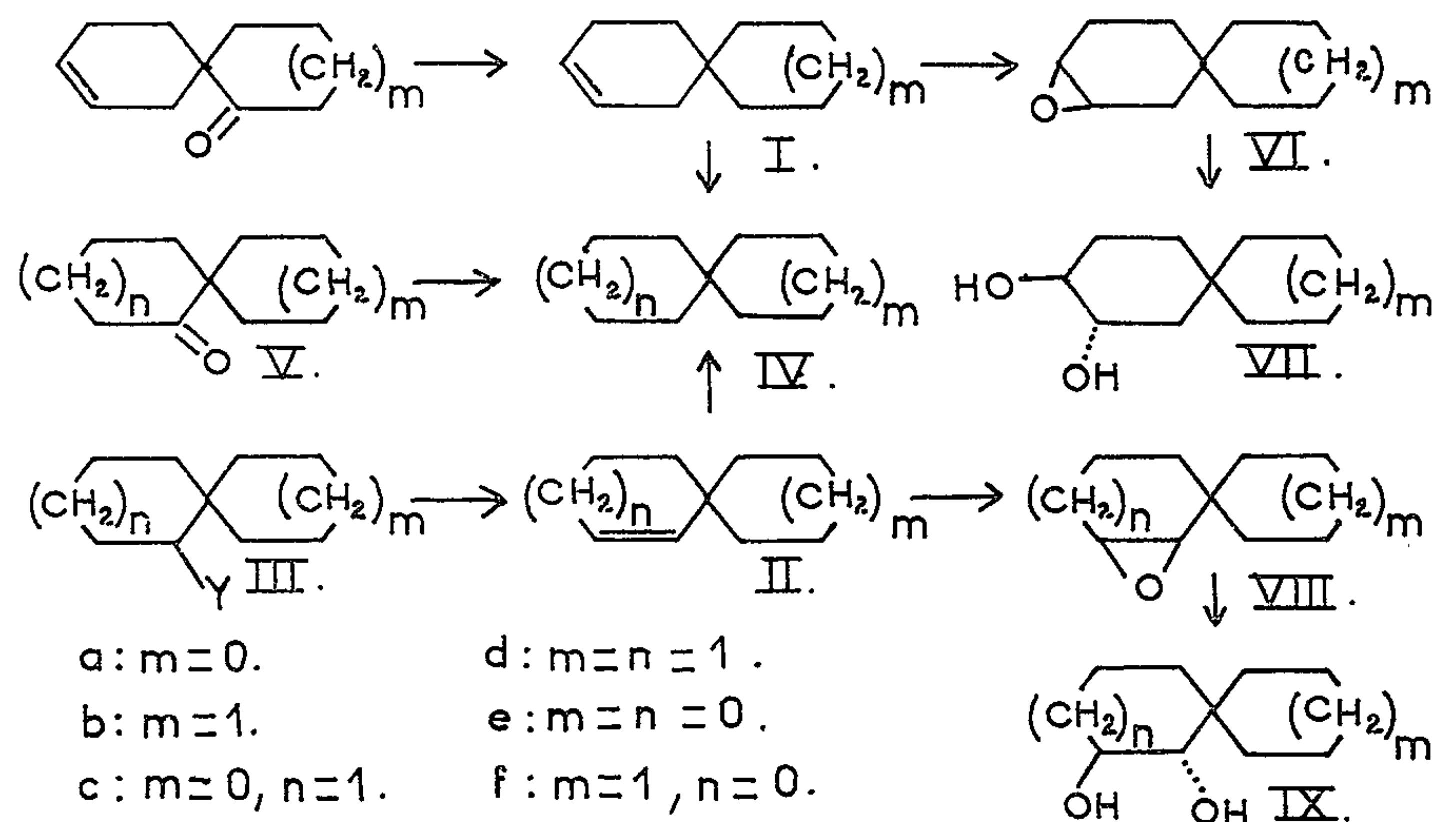
Les hydrocarbures spiranniques α-éthyléniques (II) ont été préparés par réactions d'Hofmann et de Cope, à partir des N-diméthylaminospirannes correspondants [III, Y = N $(CH_3)_2$].

Signalons que A. P. Krapcho et R. Donn (5) ont donné tout récemment une méthode d'obtention des composés (II) par décomposition des tosylhydrazones des spirocétones correspondantes, réaction qui, dans certains cas, ne conduit pas à des carbures purs.

L'iodométhylate du N-diméthylamino-6 spiro-(4.5) décane [III *c*, Y = $(CH_3)_2\overset{+}{N}\ \bar{I}$], F 168-169° (acétone), après traitement par l'oxyde d'argent

est décomposé par chauffage. On recueille avec un rendement de 50 % le spiro-(4.5) décène-6 (II *c*) pur, car il ne donne qu'un seul pic en chromatographie en phase vapeur (C. P. V.). Ce même carbure est encore obtenu très pur (Rdt 70 %) par chauffage de l'oxyde de spiro-(4.5) décyldiméthylamine [III *c*, $Y = (CH_3)_2N \rightarrow O$].

Les mêmes réactions appliquées aux composés (III *d*), (III *e*) et (III *f*) donnent les carbures éthyléniques correspondants avec des rendements de 60 à 65 % par réaction d'Hofmann et variant de 50 % pour (II *d*) à 70 % pour (II *e*) [déjà décrit ([6])] et 80 % pour (II *f*) par la réaction de Cope.



Pour prouver la structure de ces composés spiranniques α-éthyléniques, nous avons d'abord réalisé leur hydrogénation. Par C. P. V. et spectrographie infrarouge on vérifie que le spiro-(4.5) décane (IV *c*), $É_{20}$ 68-69°; n_D^{20} 1,4755 obtenu par hydrogénation du carbure (II *c*) est identique à l'échantillon préparé par réaction de Wolff-Kishner sur la spiro-(4.5) décanone-6 (V*c*). Ce composé (IV *c*) est encore isolé lorsqu'on hydrogène les éthyléniques (II *f*) et (I *a*).

Par contre, la C. P. V. ne nous a pas permis de différencier les deux isomères α- et β-éthyléniques (II *c*) et (I *a*) car ils ont des temps de rétention identiques et, en mélange, ne donnent qu'un seul pic. Dans le but de préciser que chacun de ces composés est bien obtenu pur selon les méthodes utilisées dans notre travail, nous les avons oxydés par l'acide perbenzoïque. (I *a*) donne un seul époxyde (VI *a*), $É_{16}$ 97°; n_D^{20} 1,4870 différent, en C. P. V. et par son spectre infrarouge, du seul époxyde (VIII *c*), $É_{16}$ 96°; n_D^{20} 1,4863 obtenu à partir de (II *c*). L'identification a été achevée par passage aux diols respectifs : (VII *a*), F 104°,5, (éther de pétrole-benzène) (calculé %, C 70,54; H 10,66; trouvé %, C 70,73; H 10,56) et (IX *c*), F 84°,5 (trouvé %, C 70,58; H 10,62).

Signalons enfin que les deux carbures isomères (II *c*) et (I *a*), non différenciés en CPV, ont des spectres infrarouge et R. M. N. différents. En particulier, on observe que dans (I *a*) il y a quatre protons en α de la double liaison au lieu de deux dans (II *c*).

La même étude a été réalisée sur les deux composés spiranniques (I *b*) et (II *d*) qui, par hydrogénation, donnent le spiro-(5.5) undécane (IV *d*), $É_{18}$ 88-89°; n_D^{20} 1,4780 identique au produit de la réaction de Wolff-Kishner sur la spiro-(5.5) undécanone-1 (V *d*).

Les époxydes (VI *b*), $É_{20}$ 119-120°; n_D^{20} 1,4940 et (VIII *d*), $É_{20}$ 119-120°; n_D^{20} 1,4918, respectivement obtenus purs à partir de (I *b*) et de (II *d*) présentent des temps de rétention différents et donnent chacun le diol correspondant (VII *b*) : F 91° (benzène-éther de pétrole) (calculé %, C 71,69; H 10,94; trouvé %, C 71,74; H 10,89) et (IX *d*) F 85° (trouvé %, C 71,60; H 10,97).

Les caractéristiques des carbures (II) sont les suivantes :

(II *c*) : $É_{20}$ 72°; n_D^{20} 1,4876; spectre infrarouge : 3 013 (=C—H), 1641 (C=C) et 722 cm^{-1} (déformation CH=CH); R. M. N. : multiplet présentant un pic principal à $1,52.10^{-6}$ et un pic secondaire à $1,46.10^{-6}$ (12 H), multiplet centré à $1,85.10^{-6}$ (2 H), signal à $5,46.10^{-6}$ avec pic secondaire à 5,52 (2 H).

(II *d*) : $É_{20}$ 91°; n_D^{20} 1,4934; spectre infrarouge : 3015, 1648 et 721 cm^{-1}; R. M. N. : multiplet centré à $1,43.10^{-6}$ (signal principal à $1,40.10^{-6}$ (14 H), multiplet centré à $1,89.10^{-6}$ (2 H) et signal à $5,54.10^{-6}$ avec pic secondaire à 5,51 (2 H).

(II *e*) : $É_{752}$ 142-144°; n_D^{20} 1,4750; spectre infrarouge : 3052, 1610 et 730 cm^{-1}; R. M. N. : multiplet centré à $1,65.10^{-6}$ (avec signal principal à 1,55) (10 H), multiplet centré à $2,30.10^{-6}$ (2 H) et signal à $5,52.10^{-6}$ flanqué d'un pic secondaire à $5,56.10^{-6}$ (2 H).

(II *f*) : $É_{20}$ 64°; n_D^{20} 1,4794; spectre infrarouge : 3052, 1617 et 733 cm^{-1}; R. M. N. : singulet à $1,42.10^{-6}$ (10 H), multiplets centrés à 1,67 (2 H); 2,30 (2 H) et $5,58.10^{-6}$ (2 H).

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) H. Christol, R. Jacquier et M. Mousseron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1027; P. A. Naro et J. A. Dixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1957, p. 1681.

([2]) J. M. Bessière et H. Christol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 573.

([3]) A. P. Krapcho et M. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1036; A. P. Krapcho, J. E. McCullough et K. V. Nahabedian, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 139.

([4]) M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1805; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 346.

([5]) *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 641.

([6]) D. J. Cram et B. L. Van Duuren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3576.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, rue École Normale, Montpellier.)

MINÉRALOGIE. — *Fusion pâteuse et fusion franche de quelques roches volcaniques*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Carron**, **Robert Brousse** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de la déformation sous contrainte des roches volcaniques a déjà permis ([1]) de préciser quelques aspects de leur comportement rhéologique aux températures élevées. Les principaux résultats concernaient alors des expériences où la température restait constante; il est intéressant également d'envisager le cas où ce paramètre varie d'une manière régulière.

La figure 1, *à gauche*, représente l'enregistrement de la déformation que subit une obsidienne rhyolitique, soumise à une contrainte donnée, dans une enceinte dont la température est portée progressivement à des hautes températures.

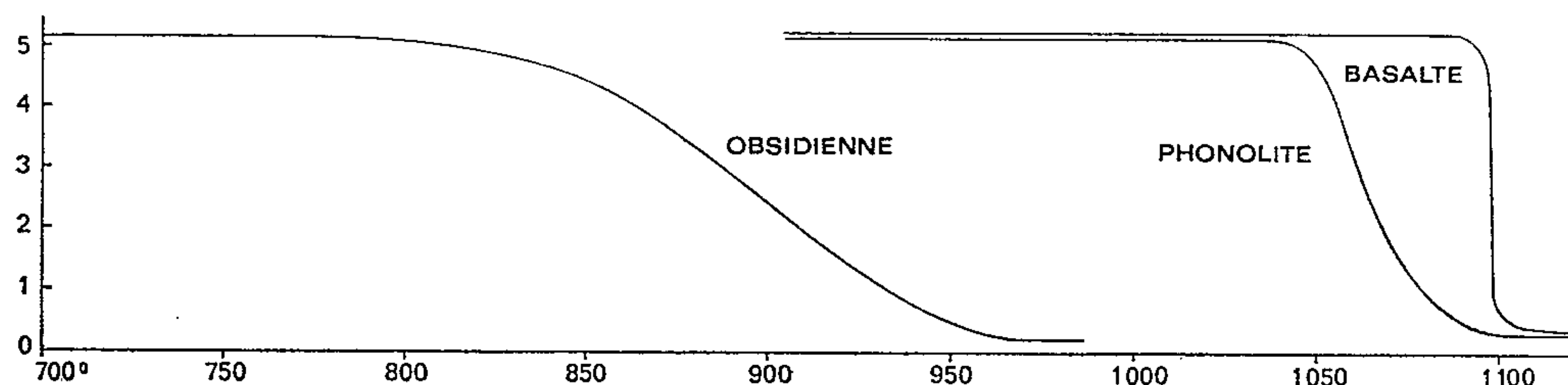


Fig. 1. — Déformation de l'obsidienne de Yellowstone, de la phonolite du Gerbier de Jonc et du basalte d'Aydat. La hauteur h de l'éprouvette est en millimètres, les températures en degrés centigrades. L'échelle est différente de celle des figures suivantes.

Le dispositif expérimental utilisé est directement issu, à quelques améliorations près, de celui décrit dans la Note citée plus haut : un cube de 5 mm de côté, taillé dans un échantillon de l'obsidienne de Yellowstone est soumis à une force verticale (F) de 980 g par l'intermédiaire d'une tige de silice dont le déplacement est amplifié et enregistré grâce à un dispositif de jauges extensométriques; on assure par ailleurs une montée en température de l'enceinte de 50° par heure. Jusque vers 750° on observe simplement une légère dilatation des diverses parties de l'appareillage; au-delà de cette température, l'obsidienne commence à s'affaisser par un phénomène d'écoulement visqueux. A chaque instant t, la température étant T, le matériel étudié a une viscosité η_T. Le cube initial d'arête a ayant pris la forme d'un prisme droit de hauteur h, on sait qu'on a alors

$$-\frac{dh}{dt}=\frac{Fh^2}{3a^3\eta_T}.$$

La tangente à la courbe enregistrée $h=f(t)$ dépend donc à la fois de la hauteur de l'éprouvette et de la viscosité de l'obsidienne à la température

considérée. Tant que h reste supérieur à 2 mm, c'est surtout la diminution de η_t qui influe sur la forme de la courbe. dont la pente croît progressivement. Par contre, quand h tend vers zéro, $-dh/dt$ tend également vers zéro puisque η_T reste une valeur finie : après un point d'inflexion,

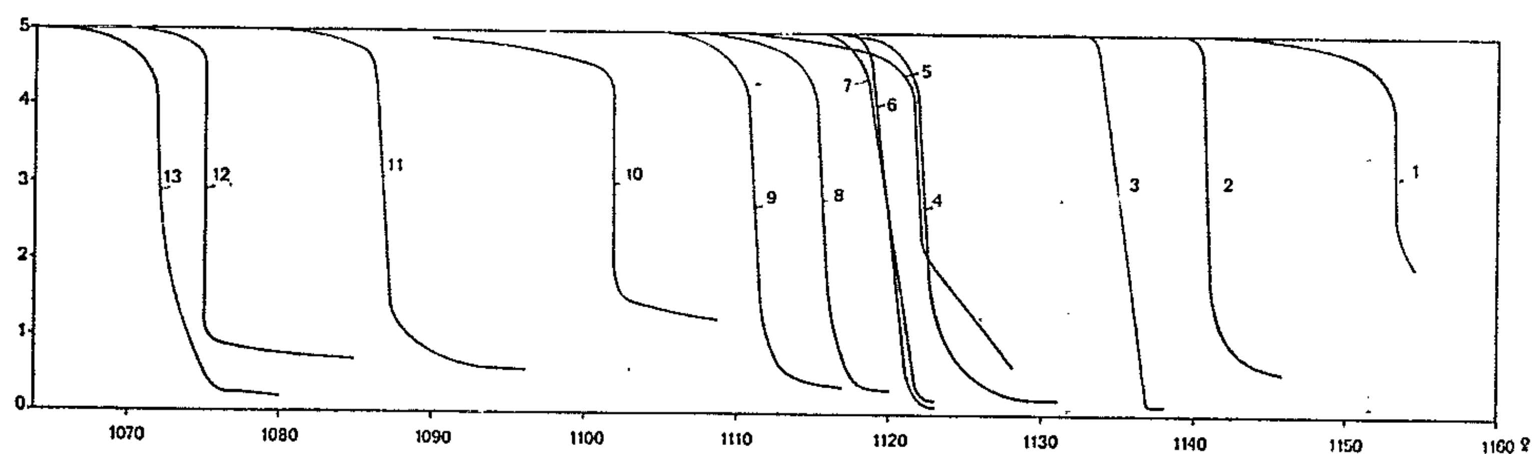


Fig. 2. — Roches présentant « un point de fusion ».
1, ankaramite (11); 2, ordanchite (49); 3, sancyite (138); 4, basalte (28); 5, basalte (17); 6, sancyite (119); 7, doréite (107); 8, ordanchite (85); 9, labradorite (64); 10, basalte (11); 11, basalte (22); 12, labradorite (32); 13, phonolite (132).
[Les numéros donnés entre parenthèses renvoient, pour la localisation et l'analyse chimique, à la publication de R. Brousse ([4])].

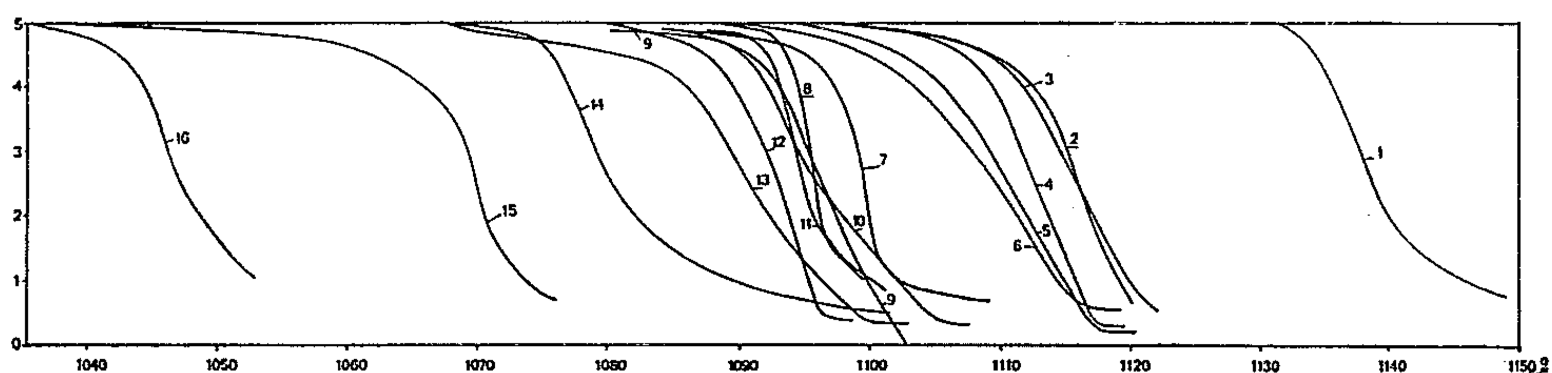


Fig. 3. — Roches à fusion légèrement progressive.
1, basalte (36); 2, basalte; 3, sancyite (185); 4, phonolite (144); 5, phonolite (150); 6, sancyite (164) ; 7, ankaramite (13); 8, andésite (97); 9, phonolite (141); 10, ordanchite (69); 11, andésite; 12, doréite (107); 13, bostonite (198); 14, trachyte (186); 15, phonolite (148); 16, phonolite (39).

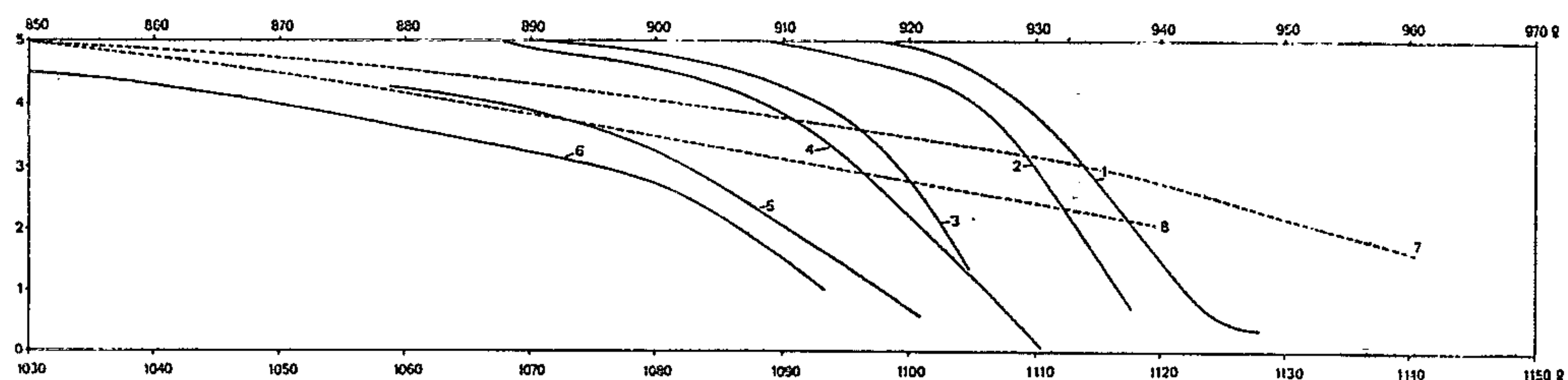


Fig. 4. — Roches à fusion très progressive.
1, bostonite (188); 2 et 3, dômites; 4 et 5, phonolite (137 et 135); 6, trachyte; 7 et 8, rhyolites (200 et 193).
L'échelle supérieure des températures est relative aux échantillons 7 et 8.

la courbe prend donc une allure en S. L'étude détaillée de l'enregistrement montre que *la viscosité de cette roche décroît suivant une loi exponentielle* en fonction de la température. Toutes les obsidiennes étudiées ont un

comportement analogue : les enregistrements diffèrent essentiellement — à contrainte égale — par la valeur de la viscosité à une température donnée, grandeur qui dépend elle-même de la composition chimique (2).

Par contre, dans le cas d'un échantillon de *basalte* (ici le basalte de la cheire d'Aydat) on observe, dans les mêmes conditions expérimentales, un phénomène tout à fait différent (*fig.* 1 *au centre*). L'échantillon se comporte comme un solide jusqu'au-delà de 1070°, ce qui est d'ailleurs à rapprocher du fait qu'on n'y observe aucune trace de verre interstitiel. Vers 1080° on note un début de déformation, dont la vitesse croît très rapidement, pour aboutir à 1100° à un véritable effondrement de l'éprouvette (qui est encore très riche en cristaux). Tout se passe comme si le basalte présentait une sorte de *point de fusion*, où ses propriétés mécaniques passent brutalement de celles d'un solide à celles d'un fluide de faible viscosité.

Le comportement d'une *phonolite*, enfin (phonolite du Gerbier de Jonc), est intermédiaire entre les deux types précédents (*fig.* 1, *droite*). L'échantillon se comporte comme un solide jusque vers 1050°, puis présente une *fusion* qui bien que plus *progressive* que celle du basalte, l'est moins que celle des obsidiennes.

Les nombreux essais qui ont été effectués sur diverses roches, et en particulier sur celles de la région du Mont-Dore (3), ont permis de retrouver ces trois types de comportement.

1° Les roches présentant un « *point de fusion* » assez bien défini sont en général à rapporter au groupe des *basaltes et andésites*. Les températures de transformation (*fig.* 2) sont voisines de 1100°, avec des valeurs extrêmes de 1071 et 1154°. Toutes ces roches constituent des *coulées ou des dômes-coulées bien prismés, et possèdent une structure non orientée.*

2° Les roches à *comportement intermédiaire* ont en général un chimisme qu'on peut aussi qualifier d'intermédiaire. Leur déformation débute à des températures comprises entre 1046 et 1132°, c'est-à-dire dans un domaine très voisin de celui des roches précédentes (*fig.* 3). Leur structure est également *peu ou pas orientée*, et elles forment indifféremment des dômes ou des coulées dont le débit est le plus souvent *prismatique*, mais aussi *lamellaire* (échantillons 4, 9, 14, 15, 16) ou *massif* (éch. 8).

3° Par contre, les roches à *fusion très progressive* sont toutes des roches alcalines. Les *rhyolites* commencent à se déformer dès 850°, comme les obsidiennes précédemment décrites, mais les *trachytes* et *phonolites* se comportent encore comme des solides jusque vers 1000° (*fig.* 4). Il est à noter que ces roches se présentent sous forme de *dômes à débit lamellaire, et présentent souvent une structure fluidale typique.*

Ainsi, si l'on a souvent opposé la grande fluidité des laves basaltiques à la forte viscosité des laves alcalines ou acides — ce qui se vérifie expérimentalement aux températures élevées — on voit qu'il en est tout autrement aux températures inférieures à 1200°. Il semble bien que les basaltes

ne puissent s'écouler qu'à des températures de l'ordre de 1100° et qu'ils subissent au cours de leur refroidissement une solidification brutale. Par contre les roches réputées les plus « visqueuses » ont pu s'épancher à des températures très inférieures, et en tout état de cause n'ont dû subir par la suite qu'une consolidation très progressive. Il est remarquable qu'un tel comportement soit lié à l'existence de structures habituellement qualifiées de « *fluidales* », alors que les roches du type précèdent ne possèdent aucune orientation privilégiée de leurs éléments figurés.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 3-11.
(2) J.-P. Carron, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 7, 1964, p. 246-248.
(3) R. Brousse, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 1961.
(4) R. Brousse, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 58, 1961, 263 pages.

(*Laboratoire de Géologie, École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris,
Laboratoire de Pétrographie, Faculté des Sciences,
Orsay, Seine-et-Oise,
et *Laboratoire de Minéralogie,*
16, rue Pierre-Curie, Paris.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations sur la présence de « Glauconie » actuelle dans les sédiments ferrugineux peu profonds du bassin gabonais.* Note (*) de M. **Pierre Giresse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les gisements de glauconie dans les mers actuelles sont assez nombreux et plusieurs ont fait l'objet d'études très précises. Ceux du bassin atlantique gabonais présentent un intérêt particulier en raison de leur *profondeur inhabituelle* (40 à 50 m) et de leur *environnement sédimentologique.* Nous observons, en effet, plusieurs dépôts d'oolithes ferrugineuses (goethite) à environ 30 m de fond (1); puis des dragages plus profonds révèlent quelques grains de glauconie qui se mêlent à ceux de goethite; enfin succèdent des gisements glauconieux très importants, vers 45 m. Il y a donc une véritable *zonation* chimique et minéralogique dans les dépôts de cette côte équatoriale.

Si l'on se réfère à la classification des faciès glauconieux que W. L. Pratt propose dans son étude du fond sous-marin au large de la Californie (2), les grains trouvés ici peuvent tous être considérés comme « glauconie primaire », c'est-à-dire qu'ils n'ont pas subi de remaniement.

Les variétés rencontrées sont assez peu variées : soit sphériques, soit surtout ellipsoïdales provenant de la transformation de pelotes fécales de boue gris clair, de même forme, qu'on trouve d'ailleurs mêlées au sédiment. La substance de ces grains se révèle assez riche en très petites particules de quartz, ce qui permet de les opposer à celle, très homogène, des formations d'origine concrétionnée.

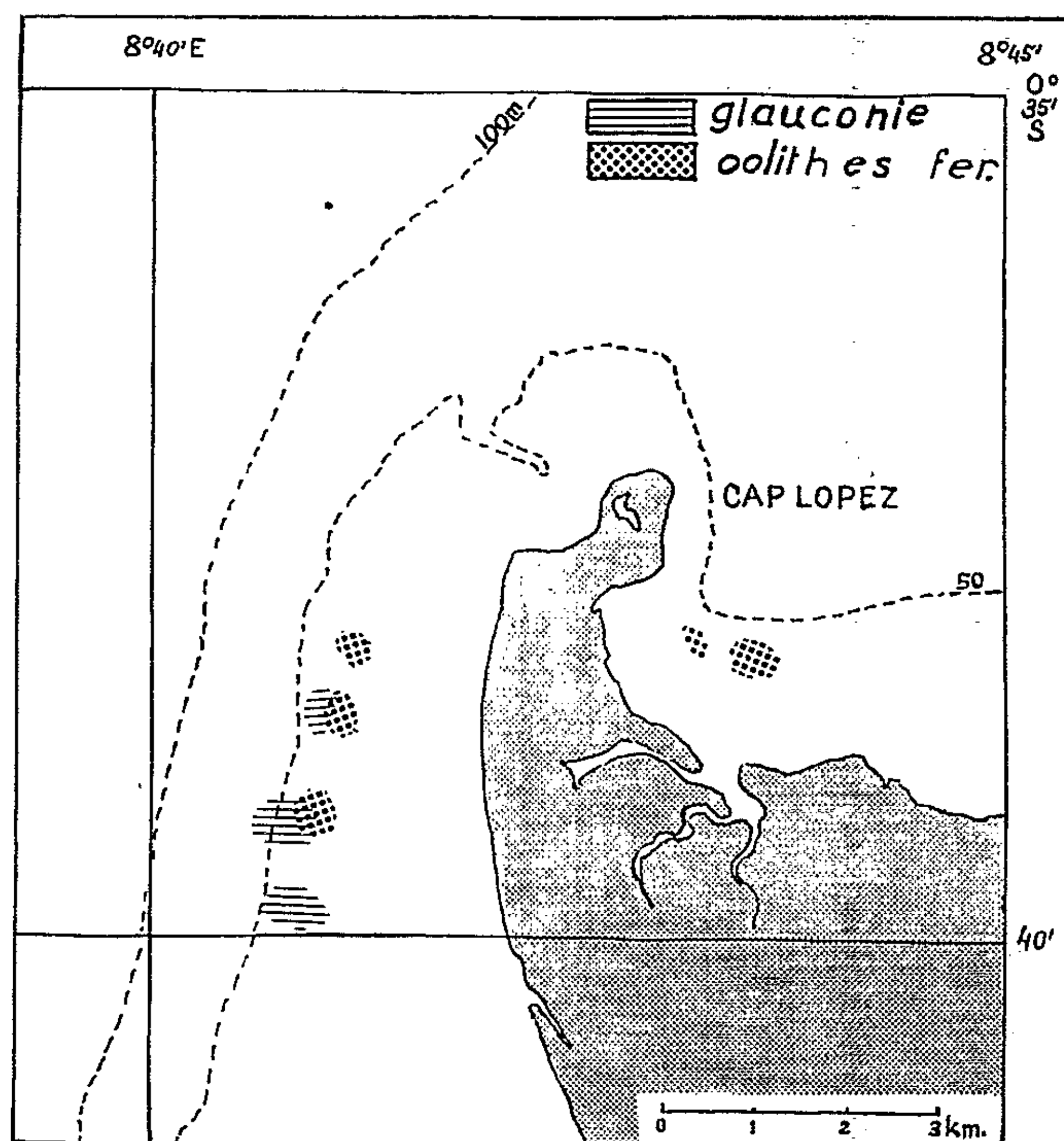
Seulement 10 % proviennent du remplissage de tests de foraminifères, d'ostracodes, d'embryons de gastéropodes et de lamellibranches ou de tubes de dentales. Là aussi, la matière glauconieuse est riche en petits grains de quartz, il s'agit d'une vase hétérogène qui remplissait le moule et qui a été secondairement transformée et non de la précipitation dans la cavité d'un colloïde en suspension.

Tous ces grains sont vert foncé, ce n'est que très rarement qu'on observe des craquelures blanches superficielles ou encore une mince pellicule oxydée qui correspond à un début de formation d'oolithes ferrugineuses à noyau glauconieux. Nous avons observé parfois des remplissages de test vert jaune, il s'agit certainement d'un stade intermédiaire et W. L. Pratt note que le moule vert jaune sera remplacé par le vert foncé plutôt que le contraire.

La glauconitisation apparaît très récente si l'on en juge par les fines et fragiles pellicules calcaires qui recouvrent encore partiellement le minéral vert et qui constitueraient le dernier vestige de la coquille. L'épigénie

progressive de ce calcaire rappellerait la genèse des minerais de fer à partir du calcaire à propos de laquelle L. Cayeux écrivait qu'il y a substitution du fer au carbonate de chaux et non formation directe de fer ([3]).

Il n'a pu être observé aucune glauconie issue de la transformation de biotites ou de feldspaths ou encore de fragments d'argiles, ni aucun exemplaire des nombreuses autres variétés décrites en Californie. Cette uniformité de faciès souligne l'unité du milieu et constitue un argument supplémentaire pour rejeter une origine détritique ou remaniée.



Plan de situation des gisements étudiés.

Le fond marin où nous avons trouvé ces glauconies est un sable dont elles constituent en moyenne 40 % de la masse pondérale; le restant se répartit en moyenne entre 30 % de carbonates et 30 % d'insolubles dont 5 % plus grands que 500 μ, 18 % compris entre 500 et 160 μ et 7 % plus petits que 160 μ.

La répartition des sédiments sur ce plateau sous-marin permet de constater que les sables sont plus profonds que les sablons ou les vases. Ce fait curieux doit être lié à la présence de zones de dépôts quaternaires incomplètement masquées par les vases actuelles. Il s'agit là d'une observation importante qui s'applique aux gisements californiens : *les surfaces où la sédimentation détritique est lente ou absente sont particulièrement favorables à la formation de la glauconie.* On comprend mieux ainsi la

longueur du temps de sédimentation que représentent les couches à glauconie dans la chronologie des dépôts fossiles.

Les analyses minéralogiques et chimiques ([4]) se sont révélées assez complexes et seules les premières conclusions en seront présentées ici :

— la glauconie trouvée n'est pas une glauconite au sens illite ferrifère, mais un mélange de berthiérine (environ 50 %) et d'interstratifiés vermiculite-chlorite auquel s'ajoutent quelques particules de quartz d'ailleurs visibles à la loupe;

— le premier stade (pelotes fécales) a une constitution cristallographique assez différente (plus forte teneur en vermiculites et en micas); les oolithes ferrugineuses qui peuvent se constituer à partir des glauconies, sont constituées principalement de goethite. Dans les deux cas, il y a donc une transformation totale qui doit s'interpréter comme due à une variation importante des conditions chimiques du milieu marin. Cette transformation est encore plus nette au niveau des tests d'organismes calcaires remplacés par la glauconie et à celui des pelotes fécales de boue blanche dont la composition n'a aucun lien avec le kaolin presque pur qui constitue toutes les vases littorales de la région;

— la richesse en magnésie qui caractérise tous ces grains ne peut s'expliquer par un apport du continent, responsable par contre des arrivées de fer. *L'oxyde de magnésium ne peut provenir que de remontées marines dont la confluence avec les produits du lessivage de ce littoral équatorial explique le voisinage de ces différentes concrétions.*

Enfin se trouve posé le problème des conditions oxydoréductrices de ce milieu ferromagnésien.

L. Leclaire ([5]) dans une Communication récente, conclut à ces conditions oxydantes sur milieu réducteur pour la glauconie du détroit de Sicile. Chilingar croit également à des conditions oxydantes. Par contre, pour Cloud, la genèse de la glauconie requiert des conditions légèrement réductrices, enfin Burst, Emery et Pratt sont du même avis, mais précisent que ces conditions réductrices peuvent être extrêmement localisées dans un milieu généralement oxydant.

Les teneurs élevées en fer ferreux, ainsi que la réduction de la matière organique indispensable à la transformation des pelotes fécales et de moules de tests, nous font conclure également à un « microenvironnement réducteur » où un processus bactérien doit peut-être jouer un rôle important.

L'exemple de ces gisements montre que la présence à la fois de glauconie et de limonite dans un dépôt fossile ne doit pas être interprétée systématiquement comme une altération de la glauconie, mais plutôt comme des stades différents d'un processus génétique ([6]). Ces minéraux peuvent avoir des lieux de formation très voisins et se trouver ainsi facilement mélangés.

L. Cayeux ([6]) remarquait que la glauconie apparaît souvent quand les oolithes ferrugineuses cessent d'exister « comme si tout le fer, d'abord

fixé par les oolithes ferrugineuses, était plus tard réservé à la glauconie ». En effet, ici, une légère transgression de la mer permettrait au milieu favorable à la glauconie de remplacer celui où se constituent les oolithes, car l'alimentation en fer par le continent devrait se ralentir, tandis que progresserait celle en magnésium des courants marins. Un tel déplacement dans l'espace demeure envisageable à l'échelle géologique et correspondrait alors à un début de séquence transgressive comparable à la « glauconie de base » du Cénomanien.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) P. Giresse, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2550.

(2) W. L. Pratt, *Glauconite from the sea floor of Southern California, Essays in Marine Géology in honor of K. O. Emery*, Los Angeles, 1963.

(3) L. Cayeux, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1050; L. Dangeard, *Ibid.*, 211, 1940, p. 264.

(4) Les analyses minéralogiques et chimiques, entreprises par Mlle Caillère et Mme Chauvenet, ne sont pas encore totalement achevées. L'interprétation cristallographique a été confiée à Mlle Caillère.

(5) L. Leclaire, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5020; G. V. Chilingar, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 39, 1955, p. 764-767; P. E. Cloud, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 39, 1955, p. 484-492; J. F. Burst, *Ibid.*, 42, 1958, p. 310-327; K. O. Emery, *The sea off Southern California : A modern habitat of petroleum*, New York, 1960.

(6) L. Cayeux, *Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires*, Paris, 1931.

(Centre de Géologie marine, Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Les « graywackes » du Flysch.*
Note (*) de Mme **Marguerite Rech-Frollo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les termes détritiques des séquences du Flysch ont une composition originale qui n'est pas compatible avec les définitions des graywackes actuellement admises; des précisions, à ce sujet, sont apportées par les analyses modale et granulométritique des roches du Flysch.

Une certaine incertitude règne autour du sens exact des termes « graywackes » ou « grauwacke » (sens allemand) : chaque auteur, ou presque, qui emploie cette désignation éprouve en même temps la nécessité de préciser *sa* propre conception du terme. Comme l'a récemment montré R. H. Dott Jr. [([1]), p. 627], « graywacke » est essentiellement un terme de terrain : « graywacke was, and is, basically a field textural term for rocks that are similar in appearance »; cette similarité consiste dans le fait qu'il s'agit toujours de grès grossiers ou fins, durs, cohérents, de teinte sombre, et à éléments détritiques dispersés dans une matrice-ciment. Mais ces caractères appartiennent en commun à tout un « clan » de roches, dont la matrice-ciment peut atteindre des proportions de 10 à 20 % et qui se distinguent, parfois foncièrement, les unes des autres par leur composition minéralogique et par leur texture [([2]), p. 168, tableau I]. A l'origine de chaque variété il peut y avoir des conditions d'érosion, des environnements de dépôt et des phénomènes diagénétiques qui peuvent être de nature très différente. R. Folk ([2]) a souligné le fait qu'une graywacke possède toujours une immaturité d'origine lorsqu'on se réfère à sa composition minéralogique (présence de proportions élevées de fragments de roches métamorphiques, volcaniques ou sédimentaires, ou de feldspaths frais ou altérés) mais que sa matrice-ciment, par contre, peut présenter toutes les variétés de texture à partir d'un type net de maturité et jusqu'à des types de forte immaturité : détritiques grossiers subanguleux à anguleux, ou bien triés à mal triés, ciment de nature chimique en l'absence totale d'argiles, ou argiles en proportions variant de traces à 5-20 %. Il s'avère d'ailleurs très difficile de faire la part exacte, dans la matrice d'une « graywacke », de ce qui revient à une fraction détritique très fine et de ce qui revient à une fraction chimique. Cette dernière, cependant, nous renseigne sur le degré de maturité de texture de la variété de graywacke considérée, ou plus exactement sur le degré de sa stabilité ([3]), alors que la fraction détritique permet d'évaluer ce que j'appellerais le « degré de propreté » des sables, autrement dit la quantité de vase que contenaient les sables au moment de leur mise en place. D'après F. J. Pettijohn [([4]), p. 364], dans une graywacke, la fraction détritique très fine (« the detrital matrix ») peut osciller entre 15 et 75 %. Mais le taux exact de ce détritique très fin ne peut être évalué que si l'on se

réfère uniquement au quartz, car des détritiques fins, de nature calcaire ou consistant en poudres argileuses, par exemple, ont pu « fondre » totalement ou partiellement, par recristallisation, lors de la diagenèse première, ou tardive, de la roche.

Ces derniers temps, j'ai entrepris la tâche de compléter mes observations pétrographiques des roches du Flysch faites au microscope polarisant, par des analyses modales et granulométriques afin d'être en mesure d'apporter des précisions quantitatives, aussi objectives que possible, sur la valeur des caractères que j'avais précédemment décrits. Il s'est confirmé que les termes détritiques, non pélitiques, d'un Flysch authentique ([5]) défini à partir des formations des Préalpes suisses pour lesquelles ce terme a été créé, renferment, à quelques rares exceptions près, trois catégories de roches seulement : (1) les microbrèches calcaires, (2) les calcaires gréseux, (3) les grès calcaires.

Les microbrèches calcaires. — L'aspect sur le terrain porte à qualifier ces roches de graywackes; un bon nombre de caractères microscopiques, également. En effet, la matrice atteint et dépasse même la valeur de 20 % (des valeurs de 30 à 40 % ont été enregistrées), les composants minéralogiques possèdent toujours une immaturité d'origine (la proportion de fragments de roches peut atteindre 54,4 %, celle des feldspaths non altérés, 17,94 %), le triage des éléments détritiques est le plus souvent mauvais, leur usure faible. Curieusement cependant, la matrice-ciment des microbrèches du Flysch est *essentiellement faite de calcite* déposée en deux générations successives : micrite-microsparite d'origine détritique et sparite d'origine chimique. La fraction « argiles détritiques » y est extrêmement réduite si non inexistente; les seuls détritiques très fins sont faits de faibles proportions de quartz, glauconie, et Foraminifères de taille exiguë, à loges souvent remplies d'oxyde de fer ou de pyrite. Ce sont là sans doute des éléments de l'écume marine qui ont pu adhérer à la surface des grains tenus en suspension un certain temps par l'agitation des vagues, ou qui ont pu pénétrer par percolation, lors du dépôt et du tassement des sables grossiers, à partir des termes pélitiques sus-jacents de la séquence. Dans de nombreux affleurements de Flysch il existe, en outre, des horizons de microbrèches granoclassées qui renferment de la glauconie *in situ* formée, soit aux dépens du ciment calcaire, soit au dépens des détritiques grossiers, feldspaths ou micas ([6]). Dans d'autres horizons de microbrèches, ou plus exactement de grès feldspathiques très grossiers, il n'y a pas de glauconie formée *in situ*, mais, par contre, des grains de quartz fortement corrodés sont en partie auréolés de phyllites de néoformation qui se logent de préférence dans les anfractuosités des grains corrodés. On n'observe jamais de nourrissage secondaire de nature quartzitique.

Les caractères de la matrice des microbrèches du Flysch apparaissent ainsi très différents de ceux des matrices de graywackes décrites jusqu'à

ce jour : en effet, toutes les descriptions connues font état de graywackes dont la matrice est formée de détritiques fins argilo-quartzeux où la fraction chimique de la matrice-ciment est essentiellement faite d'argiles transformées et où il y a un commencement de nourrissage secondaire plus ou moins marqué des grains détritiques de quartz. Afin d'éviter toute équivoque, je proposerais de remplacer, dans la terminologie pétrographique du Flysch, le terme de « graywackes grossières » par celui de « microbrèches calcaires ».

Les calcaires gréseux et les grès du Flysch. — Contrairement à tout ce qu'on a dit et écrit sur un Flysch, celui-ci *est essentiellement formé de calcaires gréseux*. L'analyse modale apporte des données surprenantes : les « grès » du Flysch sont des calcaires où la proportion de détritiques oscille, par exemple, entre 14 et 38 %, selon que les diamètres médians des grains de quartz oscillent eux-mêmes entre 0,04 et 0,5 mm. La calcite, ici, tout comme dans les microbrèches, mais à une plus grande échelle, présente deux générations successives juxtaposées : micrite-microsparite d'origine détritique et sparite d'origine chimique, précipitée sur place. Ce n'est que plus rarement qu'on ne le pense que de véritables grès, calcaires eux aussi, entrent dans la constitution des termes non pélitiques du Flysch : on ne les trouve qu'à la base d'une séquence mineure ou dans le complexe terminal d'une séquence majeure et alors uniquement là où les bancs possèdent une épaisseur exceptionnellement élevée, de l'ordre de 35, 90 et 115 cm, par exemple. Ces grès calcaires ne diffèrent des calcaires gréseux que par une proportion plus élevée de quartz, qui atteint et dépasse 50 %.

Conclusion. — L'analyse modale et granulométrique, après l'étude pétrographique des termes détritiques des séquences du Flysch, a confirmé et précisé leur originalité; elles vont nous permettre, en outre, de poser avec beaucoup plus de précision le problème de la formation du Flysch.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) H. Dott Jr., *J. Sed. Petrog.*, 34, n° 3, 1964, p. 625-632.

(2) R. L. Folk, *Ibid.*, 26, n° 2, 1956, p. 166-171.

(3) R. L. Folk, *Ibid.*, 21, n° 3, 1951, p. 127-130.

(4) F. L. Pettijohn, *J. of Geol.*, 62, 1954, pè 360-365.

(5) M. Rech-Frollo, *Le Flysch. Définition. Development in Sedimentology*, I (*Deltaic and shallow marine Deposits*), p. 347-355.

(6) M. Rech-Frollo, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3011.

(*Laboratoire de Pétrographie sédimentaire, Institut Catholique, 31, rue de la Fonderie, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les Mollusques du Miocène de la Guadeloupe, recueillis par A. de Reynal.* Note (*) de Mlle **Denise Mongin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des Mollusques du Miocène de la Guadeloupe n'avait été faite depuis 1855 et le travail présenté ici confirme l'âge de ces séries. Il révèle d'autre part la présence d'espèces communes avec le Miocène des États-Unis.

Les sédiments tertiaires de la Guadeloupe ont été étudiés au point de vue malacologique seulement par P. Duchassaing ([1]), en 1855, qui d'ailleurs ne donne qu'une liste d'espèces, sans figuration, ni description.

Plus tard, L. Barrabé, en 1934 ([2]), étudiant la constitution géologique de ces formations, leur attribua un âge aquitanien, qu'il comprenait dans le Miocène inférieur. Il signale comme fossiles : *Asterigina angulata*, *Pecten ventonensis* et des Amphistégines. D'autres géologues se sont intéressés à la stratigraphie, la tectonique et la microfaune, mais personne n'a étudié les Mollusques de cette île.

A. de Reynal, en levant la carte géologique de Grande-Terre ([3]) au 1/50 000 a recueilli des Mollusques dont il a bien voulu me confier l'étude ([4]).

Après une étude préliminaire de ces Mollusques qui sont très abondants, il m'est possible d'en donner une liste qui comprend surtout des Pectinidés, fossiles les plus importants au point de vue stratigraphique. L'ensemble de la faune malacologique fera l'objet d'un Mémoire paléontologique avec description et figuration des espèces.

Les Mollusques trouvés à Grande-Terre sont donc ([4]) :

Pectinidés : *Amussium papyraceum* (Gabb.), *Amussium lyonii* (Gabb.), *Chlamys plurinominis* (Pilsbury et Johnson), *Pecten ventonensis* Cooke, *Chlamys oxygona* (Sowerby), *Chlamys* cf. *condylomata* (Dall) (*in*, Mongin, 1959), *Chlamys clevei* (Cooke), *Chlamys cruciana* (Cooke), *Plagioctenium uselmæ* Pilsbry et Johnson, *Gigantopecten pittieri* (Dall), *Pecten* (*Nodipecten*) *caraibensis* nov. sp., *Chlamys* cf. *madisonia acanikos* (Gardner), *Pecten* aff. *perlatus* Cooke;

Autres Lamellibranches : *Spondylus bostrychites* Guppy, *Ostrea sellæformis portoricoensis* Hubbard, *Ostrea antiguensis* Brown (*in* Hubbard), *Glossus mazleus* (Glenn), *Dosina* aff. *elegans* Conrad, *Spisula* sp., *Miltha* aff. *hillsborœnsis* Cooke (nov. sp. ?), *Chama involuta* Guppy, *Pycnodonta haitensis* (Sowerby), *Modiolus bitumen* Cooke, *Barbatia* cf. *bonaczyi* Gabb., *Plicatula* cf. *guppyi* Woodring, *Plicatula densata* Conrad;

Gastéropodes : *Pachycrommium guppyi* (Gabb.), *Bulla paupercula* Sowerby, *Murex* (*Phyllonotus*) cf. *pomum* Gmelin, *Personella* sp., *Tonna* (*Cadus*) *maculosa catiana* Weisbord, *Turbo* (*Tæniaturbo*) sp. (*in* Woodring), *Turbo* cf. *crenulatoides* Maury, *Oliva plicata* Guppy, *Pirula* sp., *Cypræa*

patrespatriæ Maury, *Bullaria sarahberlineræ* Maury, *Orthaulax portoricoensis* Hubbard, *Strombus haitensis* Sowerby, *Strombus* cf. *bifrons* Sow., *Polystira haitensis* (Sow.), *Conus concavitectum* Brown et Pilsbry, *Cassis sulcifera* Sow. (*in* Maury), *Natica guppyana* Maury, *Acteon subtornatilis* Pilsbry et Johnson, *Cypræa* cf. *zebra* L., *Turbo* cf. *crenulatus venezuelensis* Weisbord, *Astralium* aff. *longispinum* Lk.

Conclusions. — Cette première investigation paléontologique permet de constater plusieurs points intéressants : tout d'abord, elle *confirme*, par les caractères morphologiques et évolutifs des Pectinidés, *l'âge miocène de cette faune*, qui est la même que celle des autres îles antillaises. On retrouve notamment les mêmes espèces que dans les séries de Santo-Domingo, Porto-Rico, Jamaïca et Anguilla. La proportion est moindre avec les autres îles, mais un fait nouveau est à noter : plusieurs Mollusques sont communs au Miocène de Floride et trois espèces sont celles du Miocène de Chesapeake Bay (Maryland et Virginia).

Enfin, contrairement à l'opinion des premiers géologues, les Mollusques actuels sont rarement présents dans le Miocène de la Guadeloupe, quelques Gastéropodes sont seulement des espèces *affines* ou les premiers membres de certains phylums qui peuplent maintenant la mer des Caraïbes.

Il apparaît donc que les Mollusques de la Guadeloupe constituent un apport important à la connaissance du Miocène des Antilles et, par conséquent, à l'histoire géologique de ces îles.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) P. Duchassaing, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, XII, 2, 1855, p. 753-757.

(2) L. Barrabé, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 758.

(3) A. de Reynal de Saint-Michel, *Notice explicative de la feuille de Grande-Terre au 1/50 000* (*Serv. Carte géol. Fr.* Imp. Nat., 1961).

(4) Il n'est pas donné ici d'indications stratigraphiques (étages du Miocène) qui constituent une partie de la thèse d'A. de Reynal.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut Catholique, 21, rue d'Assas, Paris, 6e.*)

PALÉONTOLOGIE. — *L'évolution post-aptienne des* Leiostraca *dans le Sud-Est de la France*. Note (*) de M. **Gérard Thomel**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude des faunes néocrétacées d'Ammonites du Sud-Est de la France a permis de récolter, à un niveau élevé du Cénomanien, des représentants de familles qu'il était convenu de considérer comme disparues de ces régions dès la base de l'étage. Il est en outre possible de mettre en évidence un phénomène de migration vers l'Est de ces faunes, de l'Aptien au Campanien, ce mouvement coïncidant avec le recul de la fosse vocontienne.

On réserve le terme de *Leiostraca* aux Ammonites à coquille fine et ornementation très discrète, appartenant aux sous-ordres des *Phylloceratina* et des *Lytoceratina* ainsi qu'à la super-famille des *Desmocerataceæ*. Les deux premiers de ces rameaux sont abondamment représentés dès le Lias, dans le Sud-Est de la France, principalement dans les faciès marneux. Au début du Crétacé apparaissent, aux dépens du tronc *Phylloceratina*, les premiers *Desmocerataceæ*, l'épanouissement de ce groupe ne se réalisant cependant qu'à partir de l'Aptien-Albien. De même, au cours du Barrémien, mais surtout de l'Aptien, se différencient, à partir d'une souche commune (*Eogaudryceras numidum* Coq.) deux familles dont le devenir nous occupera plus particulièrement : les *Gaudryceratidæ* et les *Tetragonitidæ*.

Dès l'Aptien supérieur, chacun de ces rameaux « explose » en une foule d'espèces et variétés liées par de nombreuses formes intermédiaires, ce phénomène d' « affolement » ayant été magistralement décrit par P. Fallot [1]. Les *Phylloceratidæ* et les *Desmoceratidæ* sont également très bien représentés et, à cette époque, l'aire de distribution des *Leiostraca* est particulièrement vaste dans le Sud-Est de la France. Outre leur présence, normale, dans la fosse vocontienne, ces Ammonites existent également dans les Bouches-du-Rhône et le Vaucluse (type occidental du Gargasien) [2], le Gard, les Alpes-Maritimes, etc. La région dans laquelle ces formes lisses sont le plus richement diversifiées est cependant assez restreinte : elle correspond aux bassins des Asses de Barrême, Blieux et Moriez, dans les Basses-Alpes orientales. Dans la Drôme et les environs de Rosans (Hautes-Alpes) la faune est plus pauvre et se mêle d'éléments occidentaux, notamment à Serre-Chaïtieu près de Luc-en-Diois. Ce faciès « mixte » de la faune gargasienne est d'ailleurs le plus répandu.

Les *Leiostraca* se raréfient dans les dépôts albiens du Sud-Est de la France, excepté dans quelques gisements privilégiés, notamment à la Balme de Rencurel (Isère). Ainsi que l'a écrit Ch. Jacob [3] : « cette présence de formes, généralement considérées comme bathyales et comme méditerranéennes, s'explique par la position géographique du gisement de la Balme de Rencurel, placé sur la bordure de l'emplacement de la

« fosse vocontienne », où, pendant le Néocomien et le Crétacé moyen, ont subsisté des conditions de mer profonde donnant des sédiments vaseux. Dans les marnes vaseuses de la même époque, on ne trouve que de mauvais fossiles pyriteux de petite taille et d'ailleurs assez rares; le gisement de la Balme de Rencurel supplée à cette défectuosité des gisements de la « fosse vocontienne » et il permet de relier les principales formes lisses méditerranéennes du Néocomien à celles du Crétacé supérieur qu'on rencontre dans les régions de la Province pacifique. Dans les chaînes subalpines la limite d'extension vers le Nord de ces formes lisses a été précisée par M. Breistroffer (4) : elle se situe sensiblement au niveau des Bauges.

En Provence occidentale, la présence de *Leiostraca* dans le Cénomanien de Cassis (Bouches-du-Rhône) est connue depuis longtemps; d'après S. Fabre (5) qui l'a révisée en dernier lieu cette faune se compose des éléments suivants : *Phylloceras seresitense* Perv., *Phyllopachyceras whiteavesi* (Kossm.), *Tetragonites* aff. *timotheanus* (Mayor) Pict. (= *T. rectangularis* Wiedm.), *T. spathi* Brst., *T. balmensis* Brst., *Gaudryceras cassissianum* (d'Orb.), *G.* aff. *choffati* Shimizu, *Desmoceras* aff. *inane* Stol., *Puzosia mayoriana* (d'Orb.). Il s'agit malheureusement de coquilles flottées dont l'origine est incertaine.

Au Nord de l'isthme durancien, malgré les citations de G. Sayn (6) et de de Grossouvre (7), concernant il est vrai des individus isolés, leur disparition au début du Cénomanien était admise par les auteurs et Ch. Jacob (8) pouvait écrire dans sa thèse : « comme les *Phylloceras*, les *Lytoceras* disparaissent de la région des Alpes françaises et suisses avec la Zone à *Mort. inflatum* ».

Cependant, les recherches entreprises dans les chaînes subalpines depuis quelques années nous ont permis de retrouver d'assez nombreux *Phylloceratidæ*, *Gaudryceratidæ*, *Tetragonitidæ* et *Desmoceratidæ* à un niveau élevé du Cénomanien et de préciser la distribution géographique de ces formes. Par rapport à l'Albien leur aire de répartition marque un recul très net dès le Cénomanien basal et se réduit, en dehors du bassin de l'Asse, à des gisements isolés : la Fauge (Isère) (9), Vesc (Drôme) [(10), (11)], Veynes (Hautes-Alpes) (12), Saint-Etienne-les-Orgues (Basses-Alpes) (6). Au cours du Cénomanien inférieur ces Ammonites disparaissent des régions occidentales, cette migration coïncidant avec le recul de la fosse vocontienne vers l'Est. Les *Leiostraca* sont alors localisés dans la région où ils présentaient, à l'Aptien, leur plus beau développement et dans laquelle ils demeurent assez abondants jusque dans la zone à *Acanthoceras rotomagense.* J'ai récolté à ce niveau, dans les Basses-Alpes orientales, une faune assez riche : *Phylloceras seresitense* Perv., *P. velledæ* Mich. *var.*, *Phyllopachyceras* aff. *whiteavesi* (Kossm.), *Tetragonites rectangularis* Wiedm., *T.* aff. *spathi* Brst., *T. jurinianus* Pict. *var. alpina nov. var.*, *Mesogau-*

dryceras leptonema (Sharpe), *Gaudryceras collignoni nov. sp.*, *Paragaudryceras* sp., *Austiniceras austeni* (Sharpe), *Puzosia subplanulata* Schlüt. La plupart de ces éléments se retrouvent dans le golfe de basse-Provence où ils ne sont certainement pas autochtones, ce qui renforce la probabilité des communications, plus ou moins temporaires, à travers l'isthme durancien.

Au cours du Cénomanien supérieur la disparition de ces formes paraît totale dans les chaînes subalpines méridionales, à l'exception d'*Austiniceras austeni* (Sharpe) dont les spécimens, de très grande taille, sont encore assez fréquents. F. Roman ([12]) a également signalé de très rares *Gaudryceras* et *Phylloceras* dans le Turonien du Vaucluse (Bollène et Uchaux) mais, ces formes paraissent avoir définitivement disparu à cette époque des chaînes subalpines, où la faune il est vrai marque dans son ensemble un appauvrissement considérable, leur origine paraît devoir être recherchée vers l'Ouest. F. Roman signale d'ailleurs que le test du spécimen de Bollène, couvert de serpules et de traces de petites huîtres embryonnaires, suggère la possibilité d'un long transport. Quant aux *Desmocerataceæ* ils sont encore assez fréquents, à cette époque, dans la région rhodanienne.

Au cours du Sénonien inférieur le genre *Austiniceras* persiste dans l'Est des Basses-Alpes (Entrevaux) avec une espèce malgache (*A. antsohense* Coll.) peu différente du génotype. Le Santonien d'Allons, près Saint-André-les-Alpes, m'a fourni *Eupachydiscus sayni* (de Gross.) et celui de Puget-Théniers *Hauericeras welschi* de Gross. Le Campanien de la région niçoise enfin a livré autrefois de nombreuses Ammonites intéressantes parmi lesquelles *Eupachydiscus levyi* (de Gross.).

Dans le Sud-Est de la France les *Desmocerataceæ* subsistent donc longtemps après la disparition des *Phylloceras*, *Gaudryceras* et *Tetragonites*, le mouvement de migration vers l'Est des *Leiostraca*, amorçé dès la base du Cénomanien, se poursuivant jusqu'au Campanien.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) P. Fallot, *Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1920, p. 229-266.
(2) W. Kilian, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 23, 1895, p. 762-765.
(3) Ch. Jacob, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 15, fasc. 3 et 4, n° 38, 1907, p. 6.
(4) M. Breistroffer, *A. F. A. S.*, Chambéry, 1933, p. 234.
(5) S. Fabre, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 14, 1940, p. 85.
(6) G. Sayn, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 23, 1895, p. 843.
(7) A. de Grossouvre, *Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1894, p. 236.
(8) Ch. Jacob, *Trav. Lab. géol. Grenoble*, 8, 1907, p. 346.
(9) M. Breistroffer, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 8, 1939, p. 106.
(10) E. Fallot, *Ann. Sc. Géol.*, 18, 1885, p. 154.
(11) M. Breistroffer, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1514.
(12) F. Roman, *A. F. A. S.*, Nîmes, 1912, p. 7-9.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Institut des Sciences, Parc de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Aspects infrastructuraux des cellules du parenchyme phloémien de* Polypodium vulgare. Note (*) de Mlle **Michèle Maxe**, présentée par M. Roger Buvat.

Le phloème des frondes de *Polypodium vulgare* comporte des cellules parenchymateuses et des cellules criblées. Chacune de ces dernières est toujours en contact avec une cellule parenchymateuse. Les cellules parenchymateuses ont des structures très particulières : développement considérable du réticulum endoplasmique (« Nebenkerne »), granules lipidiques tapissant les parois, cytoplasme très basophile rappelant celui des cellules compagnes du phloème des Angiospermes.

Nous avons précédemment décrit [1] les cellules criblées du Polypode, observées dans les pétioles de feuilles adultes. Le phloème est exclusivement constitué de ces cellules criblées et de cellules de parenchyme, qui sont l'objet de cette Note.

Des coupes transversales de la stèle (*fig.* 1) montrent qu'il existe un rapport étroit entre les deux catégories d'éléments : presque toutes les cellules criblées (*ccr*) sont associées, par une de leurs faces au moins, à une cellule parenchymateuse (*pph*).

Sur les coupes longitudinales, ces cellules de parenchyme apparaissent très allongées et terminées en biseau (*fig.* 3). Elles renferment tous les constituants figurés habituels.

Le noyau est une enclave très allongée, dont le contenu est finement granuleux ou réticulé. La chromatine forme en section des marbrures légèrement plus denses que le nucléoplasme. Les nucléoles sont volumineux et très denses.

Le cytoplasme est relativement dense et riche en ribosomes, généralement associés par petits groupes à de fines structures fibrillaires (*fig.* 4). Ce cytoplasme renferme des chondriosomes parmi lesquels se trouve une forte proportion de longs chondriocontes, généralement très riches en crêtes dont les extrémités se montrent dilatées en ampoules (*fig.* 2 et 4, *m*).

Ces cellules possèdent des plastes chlorophylliens plus ou moins pauvres en lamelles et dont la structure granaire est indécise ou inexistante. Ces plastes contiennent normalement de l'amidon (*fig.* 2 et 6, *p*) et une multitude de granules osmiophiles, probablement lipidiques. Certains montrent, en outre, de nombreuses vésicules entourées d'une membrane plasmique (*fig.* 5, *p*).

Les dictyosomes sont peu nombreux et n'émettent que de très petites vésicules (*fig.* 4, *d*).

Les vacuoles sont de deux sortes, les unes très grandes, en nombre variable, occupent un espace important (*fig.* 3, V). D'autres sont petites, globuleuses et très nombreuses dans l'ensemble du cytoplasme (*fig.* 2 et 3, *v*).

Les principales particularités de ces cellules associées aux cellules criblées concernent le réticulum endoplasmique (R. E.) ainsi que des enclaves granuleuses, très opaques après la fixation osmique, qui sont localisées essentiellement dans le cytoplasme périphérique, ou sont associées au R. E.

Le R. E. est particulièrement abondant et forme deux systèmes d'aspects très différents. Des saccules isolés, portant çà et là des ribosomes, lisses ailleurs, parcourent le cytoplasme comme dans le cas habituel (*fig.* 4, flèches). Mais, en outre, il s'édifie des associations relativement énormes de saccules parallèles, dont les profils ont une longueur pouvant atteindre 20 μ, et une largeur voisine de celle des cellules en question (*fig.* 2 et 3, *re*). Ces ensembles sont constitués de membranes lisses sauf, sur certaines sections, aux extrémités des saccules, où des ribosomes leur sont associés (*fig.* 4, *rb*).

A côté de ces formations, d'autres construisent des anneaux concentriques, les saccules paraissant fermés sur eux-mêmes et quelquefois repliés. Ces figures ressemblent aux « Nebenkerne » décrits fréquemment dans les cellules animales, rarement chez les végétaux [Gavaudan et coll. ([2])].

Ces corps varient dans le détail et nous retiendrons les trois aspects suivants. Certains sont composés de saccules en nombre relativement peu élevé, peu rapprochés les uns des autres, et séparés par du cytoplasme (*fig.* 6).

D'autres, volumineux, sont formés d'un nombre considérable de saccules étroits et serrés de telle sorte que toutes les membranes sont presque équidistantes, au moins dans la région la plus interne, et ne laissent plus voir de hyaloplasme ni de ribosomes (*fig.* 5).

EXPLICATION DES FIGURES.

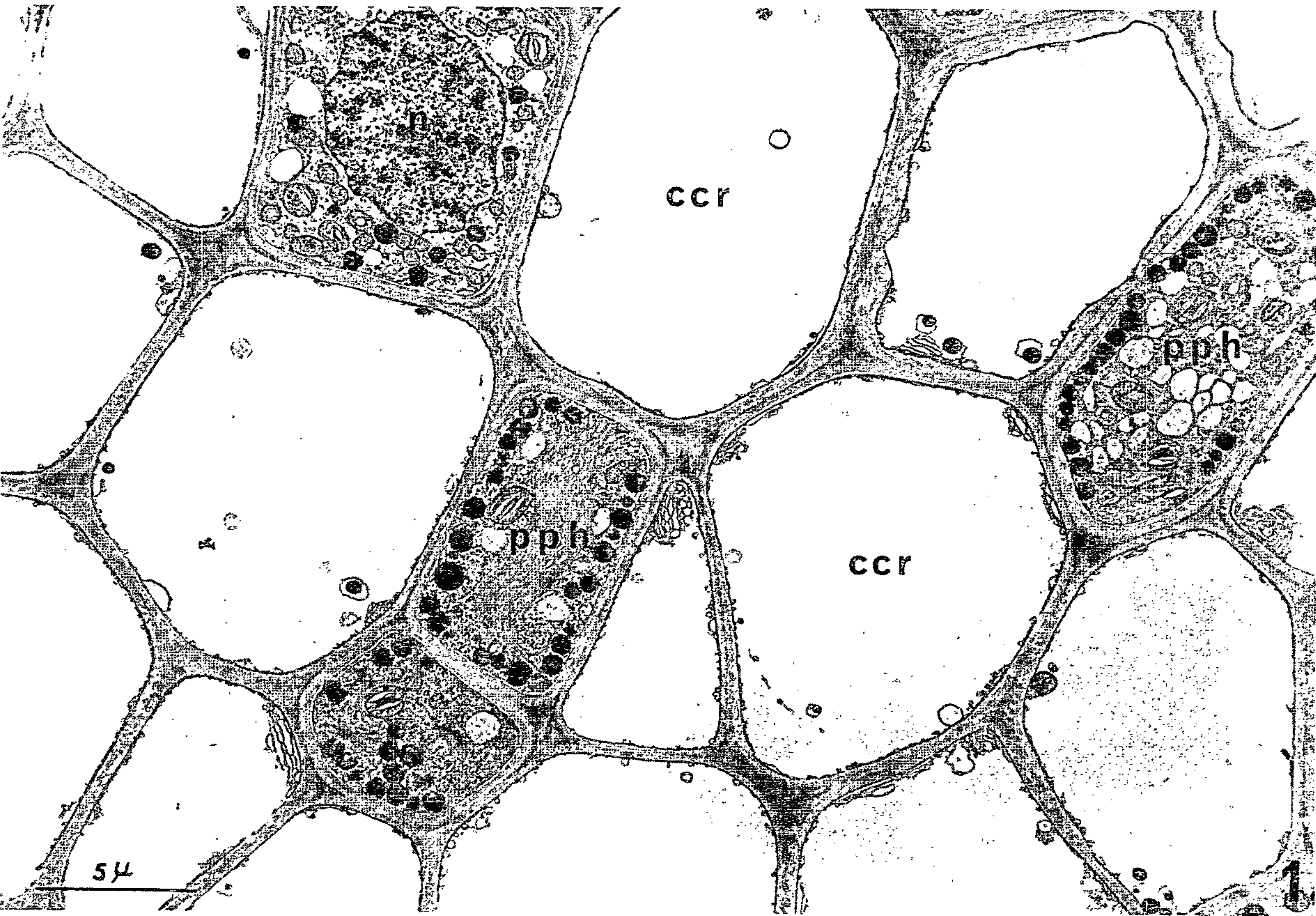
Cellules de parenchyme phloémien de *Polypodium vulgare* (périole de feuille adulte). Fixation : OsO_4; inclusion : araldite M; contrastant : $KMnO_4$.

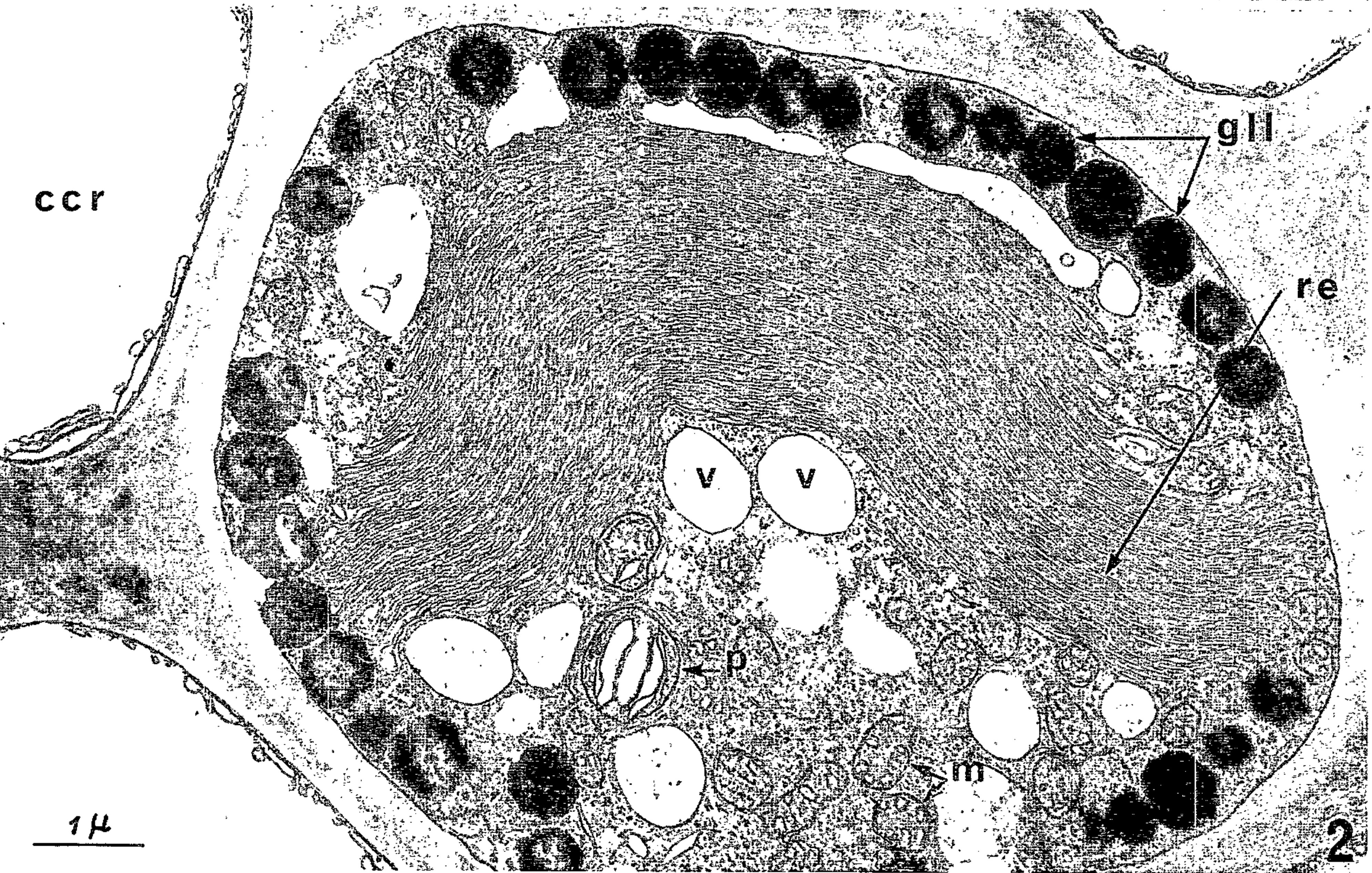
Fig. 1. — Coupe transversale montrant la distribution des cellules de parenchyme phloémien (*pph*), entourées par les cellules criblées (*ccr*). *n*, noyau. (G × 3 900.)

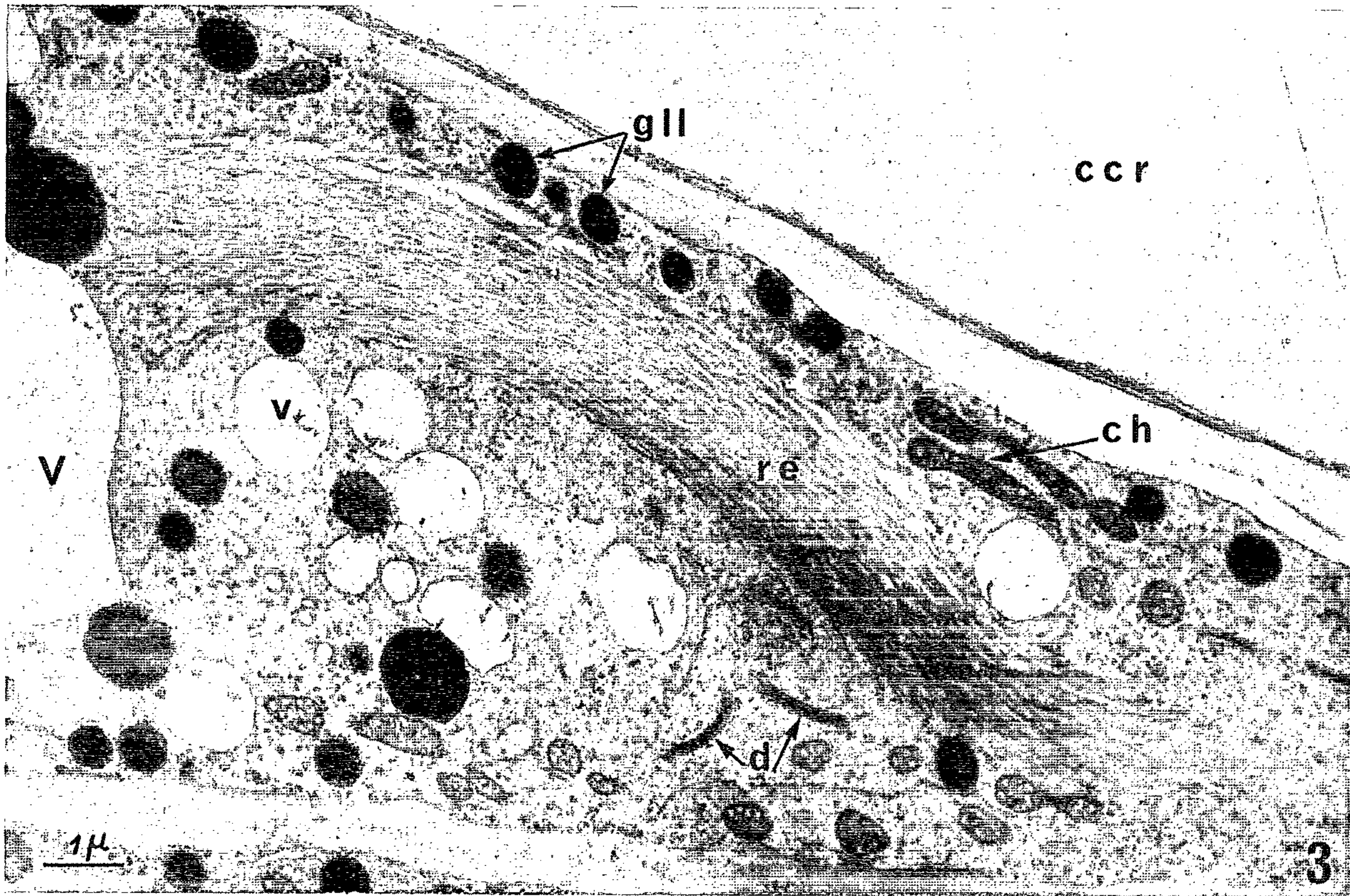
Fig. 2. — Section transversale d'une cellule de parenchyme phloémien. Elle renferme : des mitochondries (*m*), des plastes amylifères (*p*), des petites vacuoles globuleuses (*v*), de nombreux globules lipidiques (*gll*) alignés contre les parois, et du réticulum endoplasmique (*re*) qui forme un système de saccules nombreux et parallèles, occupant toute la largeur de la cellule. (G × 13 000.)

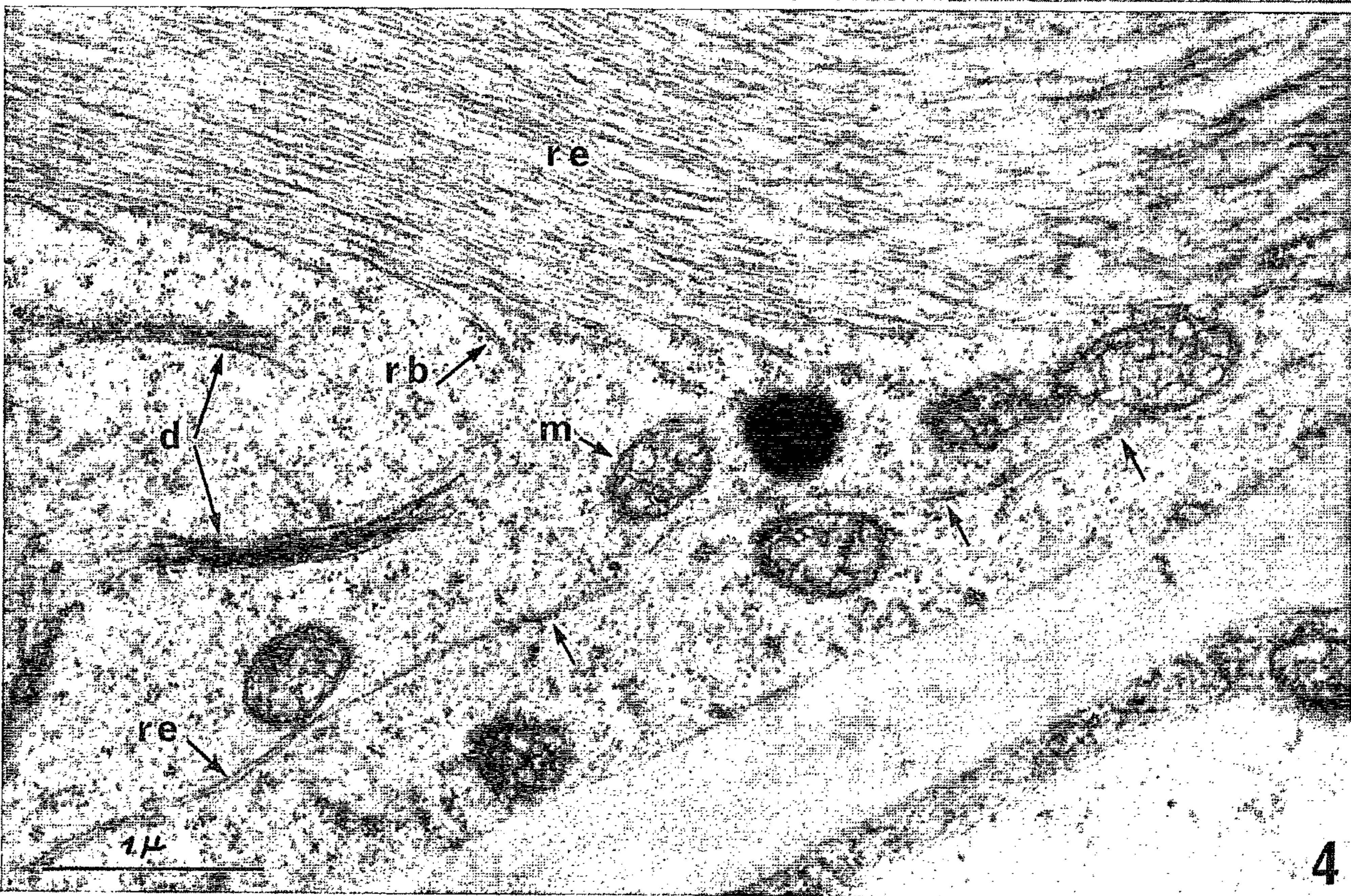
Fig. 3. — Section longitudinale montrant une extrémité en biseau. On y retrouve les constituants visibles sur la figure 2, et de plus on observe ici des chondriocontes (*ch*), des dictyosomes (*d*) et l'extrémité d'une grande vacuole (V). Autres indications comme la figure 2. (G × 9 500.)

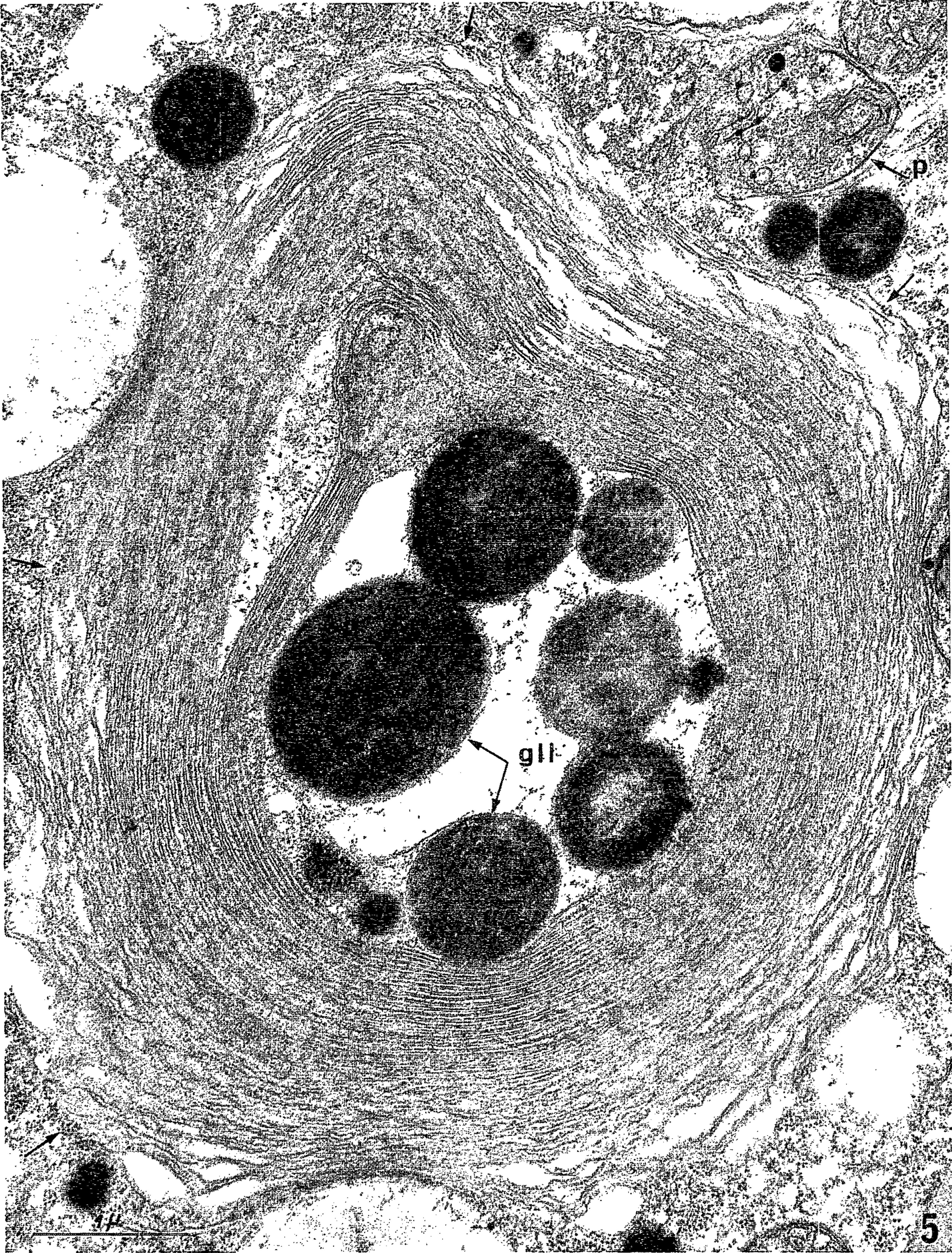
Fig. 4. — Détail de la figure 3 montrant un saccule isolé de R. E. qui porte en plusieurs endroits des ribosomes (flèches), de même que l'extrémité de certains des saccules associés (*rb*), ce qui les identifie comme étant du R. E. De nombreux ribosomes « libres » sont visibles dans le cytoplasme. *d*, dictyosome; *m*, mitochondrie. (G × 26 250.)

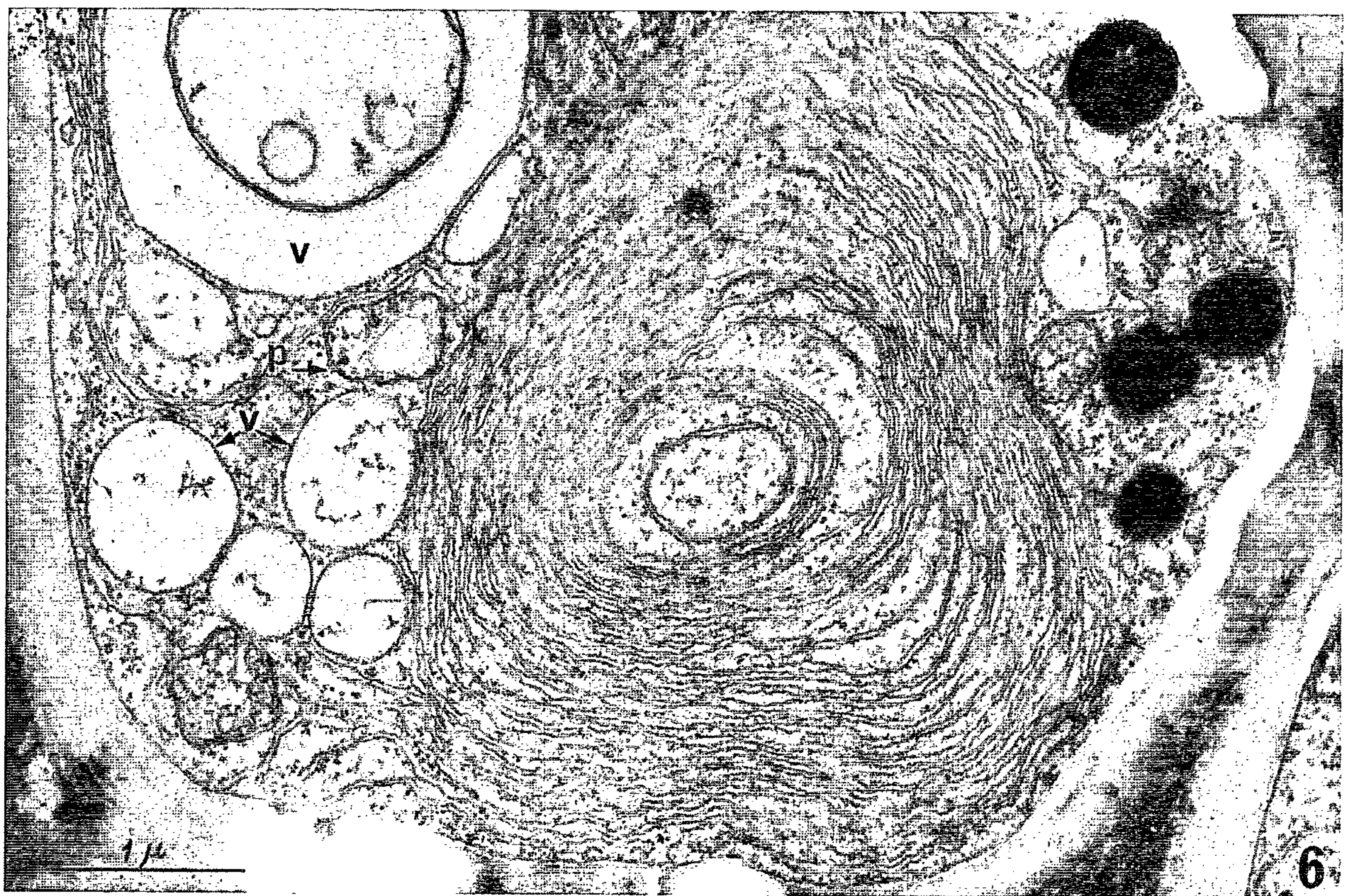

n
ccr
pph
pph
ccr
5μ
1


ccr
gll
re
v
v
p
m
1μ
2


gll
ccr
V
v
ch
re
d
1μ
3


re
rb
d
m
re
1μ
4


p
gli
1 µ
5


v
p
v
1 μ
6

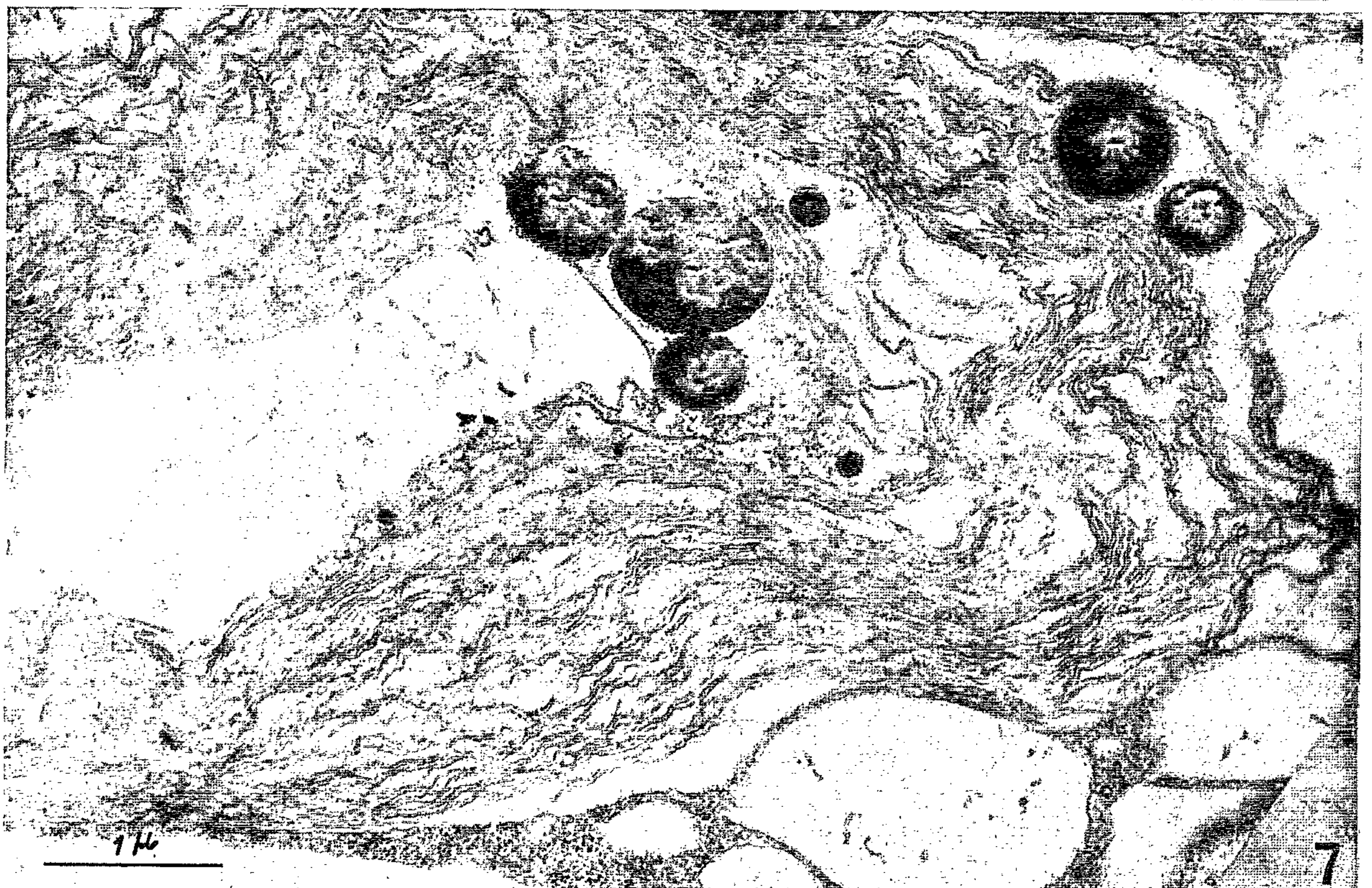

1 μ
7

Fig. 5. — « Nebenkern ». Aspect le plus fréquent : le nombre des saccules est considérable. Ceux de la région centrale sont très serrés et très réguliers, et l'on n'y observe plus de ribosomes. Par contre, quelques ribosomes sont visibles (flèches), accolés à certains des saccules de la périphérie, moins régulièrement disposés.

Dans le cytoplasme isolé au centre du « Nebenkern », de volumineux globules lipidiques (*gll*) sont visibles. *p*, plaste. (G × 26 250.)

Fig. 6. — Autre « Nebenkern » formé de saccules peu nombreux et peu rapprochés les uns des autres. Quelques ribosomes sont visibles dans le cytoplasme isolé entre les saccules. *v*, vacuole; *p*, plaste. (G × 23 900.)

Fig. 7. — « Nebenkern » en voie de désorganisation, dont les saccules sont très sinueux et dispersés. (G × 21 000.)

Enfin, on rencontre des « Nebenkerne » aux membranes plus ou moins desserrées et flottantes, et dont les profils sinueux évoquent des débuts de désorganisation (*fig.* 7).

Les granules osmiophiles sont très abondants. Sur les sections fines, transversales et longitudinales (*fig.* 2 et 3, *gll*), ils apparaissent alignés contre les parois des cellules. D'autres se trouvent emprisonnés au centre des « Nebenkerne » (*fig.* 5, *gll*). En microscopie photonique, ils sont colorables par le noir Soudan B, le bleu de Nil et le bleu BZL, ce qui met en évidence leur nature lipidique.

La particularité la plus remarquable des cellules du parenchyme phloémien est donc le développement étonnant des systèmes membranaires dérivés du R. E.

De telles agglomérations ont été décrites dans les cellules animales ([3]) et dans très peu de cellules végétales. Dans un cas ([2]), des « Nebenkerne » ont été induits expérimentalement sous l'influence de l'anoxie. Plus récemment, M. Bonneville et B. Vœller ([4]) ont montré l'existence de systèmes membranaires importants dans des cellules d'haustorium de *Cuscuta*.

Ce dernier exemple nous paraît assez comparable à celui des cellules phloémiennes, au point de vue physiologique. En effet, dans les deux cas, les cellules en question sont le lieu d'une circulation de substances trophiques. Toutefois, ces formations membranaires sont incontestablement attribuables au R. E. dans notre matériel et non à l'appareil de Golgi comme le pensent M. Bonneville et B. Vœller à propos de l'haustorium de *Cuscuta*.

L'infrastructure des cellules criblées de *Polypodium* ne permet pas, non plus que celle des cellules formant les tubes criblés des plantes supérieures, de comprendre pour le moment le mécanisme de la circulation dans le phloème. Cependant, aussi bien dans les Spermaphytes que dans le *Polypodium*, les cellules criblées dégénérescentes sont constamment associées à des cellules riches en protoplasme.

Cette association paraît indispensable au fonctionnement de ce tissu et il est suggestif de retrouver des cellules très basophiles et très structurées dans le phloème d'une plante où il n'existe pas de véritables cellules compagnes.

Des recherches cytochimiques sont maintenant nécessaires pour tenter d'apprécier la part que les cellules criblées et les cellules parenchymateuses à « Nebenkerne » prennent dans la circulation des solutions organiques.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5701.

(2) P. GAVAUDAN, H. POUSSEL et M. GUYOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4029.

(3) F. HAGUENAU, *Intern. Rev. of Cytology*, 7, 1958, p. 425-483.

(4) M. A. BONNEVILLE et B. R. VOELLER, *J. Cell Biol.*, 18, 1963, p. 703-708.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Caryophyllacées. Développement de l'embryon chez le* Lychnis Flos-cuculi *L.* Note (*) de MM. **Francis Vignon** et **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

Le *Lychnis Flos-cuculi* L. présente par rapport à l'Archétype du *Sagina procumbens* des variations relatives à la formation plus tardive des initiales de position de l'écorce radiculaire et à la constance de leur répartition précoce en deux étages pluricellulaires. La coiffe est issue directement de l'étage *n* ou plus rarement de la cellule fille supérieure de *n*.

Lamarck et De Candolle ([5]) englobent sous le terme générique de *Lychnis* : les *Agrostemma*, les *Melandrium*, les *Viscaria* et les *Lychnis sensu stricto*. Pour des raisons qui tiennent à l'organisation florale, Fournier ([3]) en fait des genres distincts. C'est pourquoi, après les recherches de P. Crété et M.-M. Janot ([1]) sur *l'Agrostemma Githago* L., de J.-L. Guignard ([4]) sur le *Viscaria viscosa* (Scop.) Asch. et les études plus fragmentaires de V. Devine ([2]) sur le *Melandrium album* (Mill.) Garcke, il nous a semblé utile d'examiner un *Lychnis* vrai : le *Lychnis Flos-cuculi* L.

L'oospore engendre deux cellules superposées (*fig.* 1 à 4). La cellule basale, *cb*, macromère très vacuolisé dont le noyau migre vers le micropyle, se convertit en vésicule haustoriale. Elle reste indivise contrairement à celle des *Dianthex* et ne prend aucune part à la formation de l'embryon (*fig.* 5 et suiv.). La cellule apicale, *ca*, s'accroît et vacuolise sa région micropylaire (*fig.* 5 et 6). Elle forme deux blastomères (*fig.* 7 à 12); le supérieur, *cc*, présente en regard de l'inférieur, *cd*, les variations de taille et de vacuolisation observées pour *ca* et *cb*. L'élément *cd* donne *m* et *ci* (*fig.* 13 à 16); *cc* édifie les étages *l* et *l'* (*fig.* 15 à 18). Il se constitue ainsi une tétrade *seconde* linéaire de la série C'_2 (*fig.* 19) ([6]). Souvent, *m* se segmente longitudinalement le premier (*fig.* 20); une paroi méridienne s'établit bientôt en *l'* (*fig.* 21); *ci* donne ensuite *n* et *n'* (*fig.* 21 à 24). *l* engendre enfin deux cellules juxtaposées (*fig.* 31 et 32).

En *l*, la segmentation péricline des blastomères circumaxiaux forme les éléments du dermatogène sus-jacents aux initiales de position de l'écorce caulinaire (*fig.* 48 à 50). Les cellules de ce massif apical bisérié constituent la zone centrale superficielle sub-quiescente du point végétatif (*fig.* 53 à 59). L'étage *l'* donne la partie cotylée. Après isolement du dermatogène (*fig.* 43) puis du périblème (*fig.* 44), les blastomères centraux circumaxiaux forment, par segmentation transversale sus-équatoriale, les initiales de position de la stèle dans l'épicotyle et au-dessous le plérome (*fig.* 48, 50 à 54). Cette région compose le soubassement du futur méristème apical. Le périblème organise les *primordiums* cotylédonnaires fortement chromophiles (*fig.* 47 et suiv.). L'étage *m* acquiert le premier des cloisons tangen-

tielles (*fig.* 39 à 42). Après différenciation des feuillets histogènes (*fig.* 46, 47), une segmentation transversale sous-équatoriale des cellules centrales partage deux tétrades horizontales (*fig.* 48 à 51). Les éléments inférieurs, tabulaires, sont à l'origine des initiales de position de l'écorce radiculaire. Les blastomères sus-jacents élaborent le péricycle et le plérome (*fig.* 52).

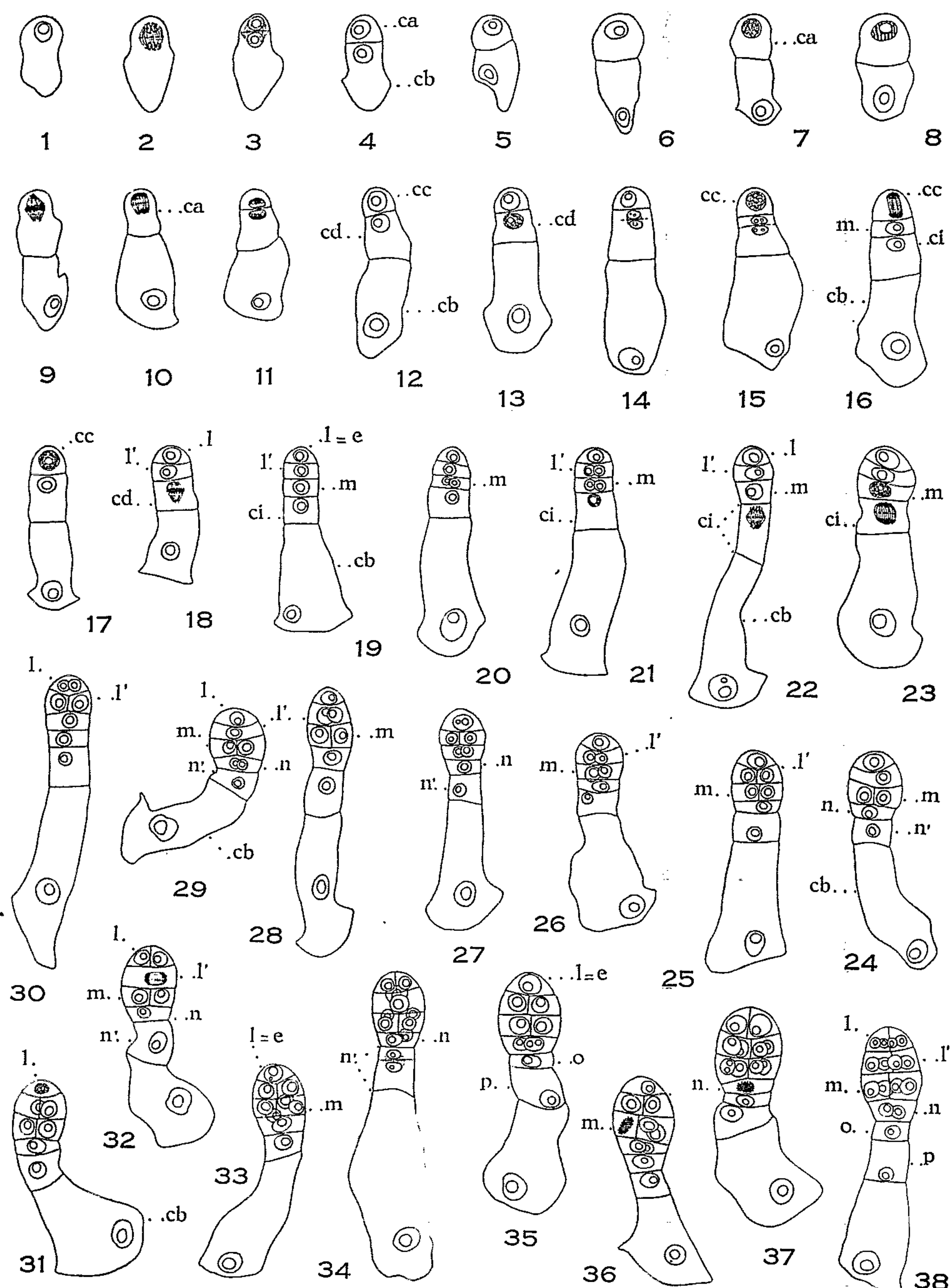


Fig. 1 à 38. — *Lychnis Flos-cuculi* L.-Embryogénie : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *l* et *l'*, cellules filles de *cc*; *e*, épiphyse; *m* et *ci*, cellules filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*. (Gr × 315.)

Ce dernier forme les initiales de position de la stèle radiculaire, sous le plérome *sensu stricto* (*fig.* 53, 56 et 57). Souvent, lorsque l'une des cellules mères des initiales de position de l'écorce radiculaire se segmente verti-

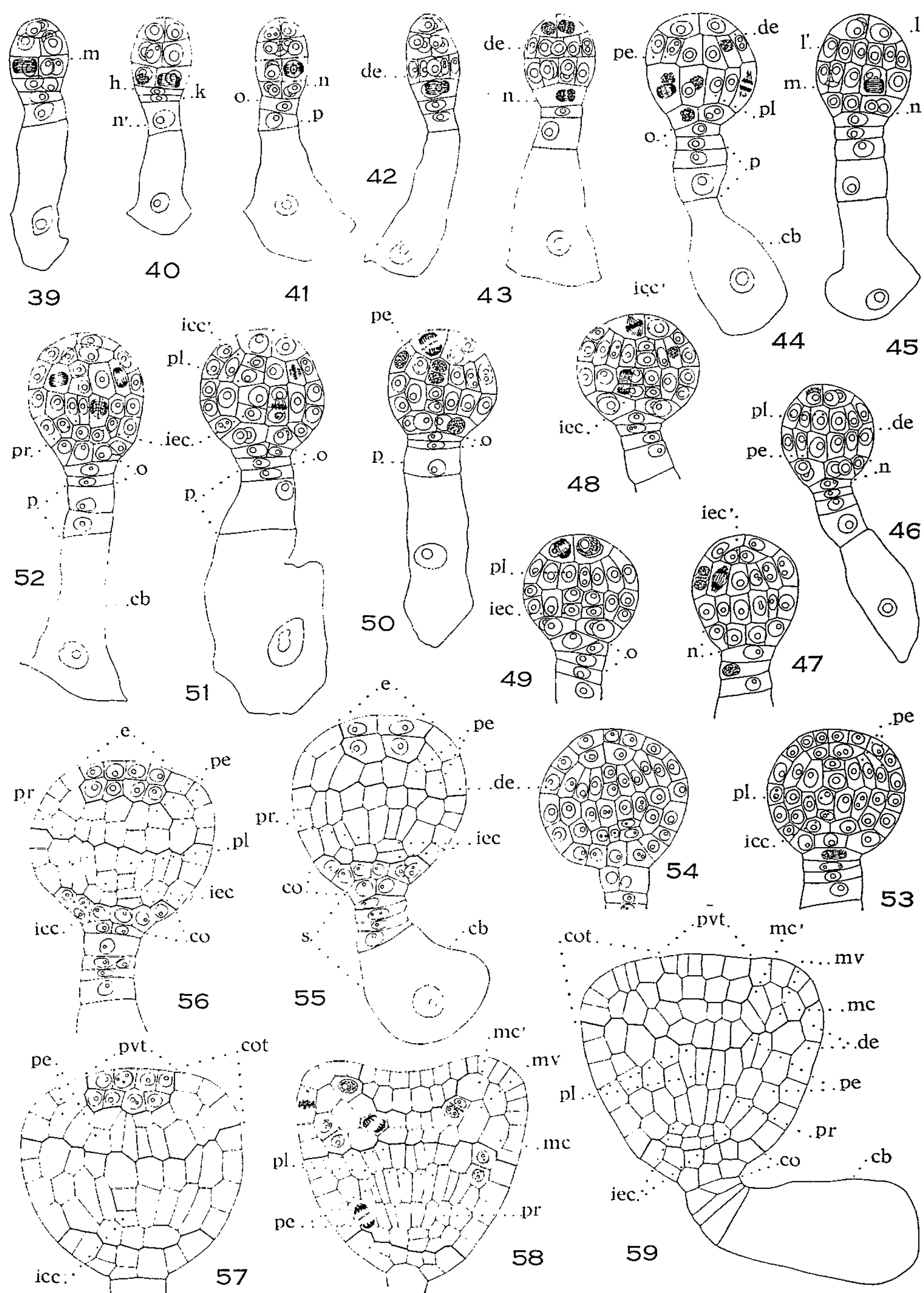


Fig. 39 à 59. — *Lychnis Flos-cuculi* L.-Embryogénie (*suite*) : *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pr*, péricycle; *iec*, *icc*, *iec'*, *icc'*, initiales de position, radiculaire et caulinaire, des écorces et des stèles; *pvt*, point végétatif; *cot*, cotylédon; *mc*, *mc'*, *mv*, méristèmes corticaux et vasculaire des cotylédons; *co*, coiffe; *s*, suspenseur. (G × 315.)

calement, ses voisines se partagent horizontalement (*fig.* 54 à 58); les divisions suivantes, normales aux précédentes, constituent un massif pluricellulaire réparti en deux étages (*fig.* 59). L'élément *n* produit la partie moyenne de la coiffe, directement ou, plus rarement, après division en deux blastomères superposés (*fig.* 40) dont l'inférieur, *k*, forme avec les cellules filles de *o* et *p*, issus de *n'*, un suspenseur.

Le *Lychnis* trouve donc sa place dans la deuxième Période du Système embryogénique et suit les lois du Mégarchétype II. Si l'on se réfère aux travaux déjà publiés, les *Caryophyllaceæ-Illecebraceæ* rattachées à ce Mégarchétype se répartissent en deux groupes d'après l'origine de la coiffe : les unes l'élaborent à partir de *n*, les autres l'engendrent de sa cellule fille supérieure. Le *Lychnis* présente les deux alternatives; ceci corrobore embryogéniquement ses affinités avec *l'Agrostemma* et le *Melandrium* qui jusqu'alors offriraient seuls la même dualité. D'autre part, les modalités de différenciation des initiales de position de l'écorce radiculaire, bien que s'effectuant selon un type plus rapide et nettement caractérisé chez le *Lychnis*, rapprochent celui-ci du *Scleranthus* [6], de *l'Arenaria* [6], du *Moehringia* [4] et du *Viscaria*; elles le séparent de *l'Agrostemma* et du *Saponaria* [6] où ces initiales resteraient longtemps indivises, ainsi que du *Sagina* [6] et du *Stellaria* [6] où elles s'individualisent, en outre, une génération plus tôt. Enfin, nous n'avons jamais observé de tétrade en T, ce qui justifierait la séparation d'avec le *Viscaria* dont l'embryogenèse comme l'organisation florale, pourtant très proches de celles du *Lychnis*, révèlent cependant des affinités profondes du Groupe.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 336-338.
(2) *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 197-208.
(3) *Les quatre flores de France*, Lechevalier, Paris, 1961.
(4) J.-L. GUIGNARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2694 et 260, 1965, p. 3144.
(5) *Flore française*, An XIII (1805), Agrasse, Stoupe, Paris.
(6) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 71, 1924, p. 590-614; *Essai d'un Système embryogénique, Deuxième Période du Système*, Hermann, Paris, 1951.

(*Collège Scientifique Universitaire d'Amiens, Laboratoire de Botanique.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Polémoniacées. Développement de l'embryon chez le* Navarretia squarrosa *Hook. et Arn.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Le *N. squarrosa*, comme le *Gilia tricolor* et le *Polemonium pauciflorum*, se rattache au mégarchétype II, dans la première période de la classification embryogénique, certaines formes procédant de tétrades de la série B et d'autres correspondant à la variante a_1 de la sous-série a dans la série C.

On connaît seulement de façon détaillée l'embryogénie de trois espèces de Polémoniacées, le *Gilia tricolor* Benth. [1] et les *Polemonium cæruleum* L. [2] et *pauciflorum* Wats. [3], ce qui suffit, pour se convaincre d'une part de l'hétérogénéité de la famille et, d'autre part, de l'irrégularité du développement embryonnaire dans une même espèce. Dans tous les cas, les embryons font partie de la première période de la classification embryogénique, mais tandis que le *G. tricolor* et le *P. pauciflorum* correspondent, par certaines de leurs formes à la série B et, par d'autres, à la variante a_1 de la sous-série a dans la série C, le *P. cæruleum*, type également irrégulier, représente, par la majorité de ses formes, la variante b_1 de la sous-série b, dans la série C. Il est impossible d'interpréter les données de H. A. Miller et de R. H. Wetmore [4] sur le *Phlox Drummondii*, les premières segmentations de l'embryon n'ayant pas été suivies avec toute la précision désirable.

Les *Navarretia* ne sont pas reconnus comme genre par tous les systématiciens. L'Index Kewensis [5] renvoie au genre *Gilia*. C'est aussi la position de A. Peter [6] dans le *Natürlichen Pflanzenfamilien* où les *Navarretia* ne sont qu'une section des *Gilia*. Cependant, d'après des données très récentes, l'autonomie du genre est à nouveau reconnue dans la dernière édition du *Syllabus der Pflanzenfamilien* [7]. Il nous a paru intéressant de vérifier si l'étude embryogénique du *Navarretia squarrosa* Hook. et Arn. nous apporterait des arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces positions.

Chez le *N. squarrosa*, la tétrade est le plus souvent en T (*fig.* 2) avec une paroi supérieure oblique. A la génération suivante (*fig.* 4), les embryons octocellulaires ont quatre quadrants en tétraèdre, dont l'un, au sommet, représente la cellule épiphysaire, génératrice des cellules de l'épiderme au sommet végétatif et des initiales de l'écorce de la tige. Les trois autres quadrants donnent la partie cotylée *s. stricto*. L'étage m fournit la tige hypocotylée. La cellule n donne les initiales de l'écorce au sommet radiculaire et aussi les initiales du cylindre central de la racine. La cellule fille supérieure de n' ou, plus souvent, sa descendante (*fig.* 13, 15 et 22) fournit la portion médiane de la coiffe. Un suspenseur filamenteux est formé par les autres cellules qui proviennent de n'.

Les proembryons qui se rattachent à peu près assurément à ce type figurent en 4, 6, 7, 10 à 12, 14, 15, 18 et 21.

A côté des tétrades de la série B, il en existe aussi de la série C (*fig.* 3) dont la cellule basale présente exactement les mêmes destinées que celles des formes précédentes. La seule différence réside dans l'identification plus rapide de la cellule épiphysaire *cc*, qui se fait dès la deuxième géné-

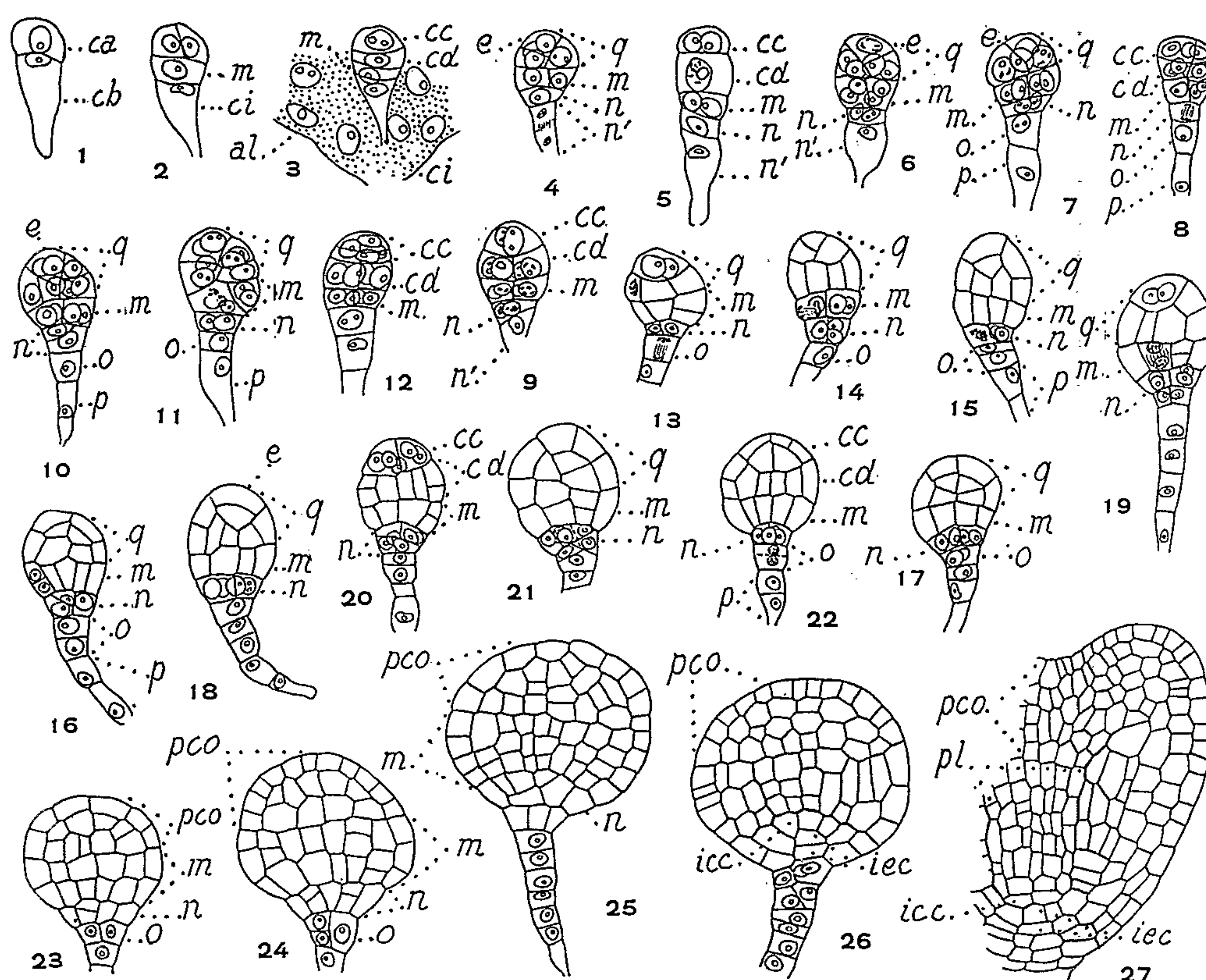


Fig. 1 à 27. — *Navarretia squarrosa* Hook et Arn. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca* ou groupes cellulaires qui en dérivent; *q*, quadrants; *e*, cellule épiphysaire ou épiphyse; *n*, cellule fille supérieure de *ci*, et partie inférieure de la partie hypocotylée; *n'*, cellule fille inférieure de *ci*; *o*, cellule fille supérieure de *n'* et, habituellement, primordium de la coiffe; *pco*, partie cotylée; *pl*, plérome; *icc*, initiales du cylindre central de la racine; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G × 325).

ration par division transversale de la cellule apicale. Les proembryons qui se rattachent à peu près assurément à ce type figurent en 5, 8, 9, 12, 20 et 22. Dans tous les autres cas et, en particulier, pour les formes âgées (*fig.* 23 à 27), il est difficile de rattacher les formes embryonnaires à l'un ou l'autre type de tétrade.

A première vue, le développement des *Gilia* et des *Navarretia* est en tout point comparable. Cependant on note quelques différences secondaires

dans les segmentations au niveau des étages *m* et *n*. Dans l'étage *m*, ou bien l'identification du dermatogène est parfois retardée (*fig.* 13, *à droite*), ou bien des parois obliques sont de temps en temps produites (*fig.* 11). Les cloisonnements, au niveau de *n*, aboutissent généralement à la formation de quatre cellules circumaxiales, mais, s'ils sont obliques ils peuvent aussi produire une identification plus rapide des initiales de la racine (*fig.* 10, 16, *à gauche*, 20 et 21). Chez le *Gilia*, au contraire, les segmentations semblent être toujours régulières en *m* et aboutissent systématiquement en *n* à la formation de quatre cellules circumaxiales. De plus, l'étage *n* a pris dans ce genre, un développement en largeur plus important que chez le *Navarretia* au moment où s'identifient les initiales.

Les résultats de cette étude seraient de nature à justifier l'élévation des *Navarretia* au rang de genre. Il est rare en effet que, dans les espèces appartenant à un même genre, on trouve, même tardivement, des différences de l'ordre de celles qu'on relève entre les *Gilia* et les *Navarretia*. Seulement les divergences énormes qui ont été relevées par R. Souèges [([2]), ([3])] dans le développement de deux espèces du même genre *Polemonium* doivent nous faire éviter toute conclusion prématurée, reposant sur la seule embryogénie. Seul l'examen de nombreux genres et espèces de Polémoniacées permettra d'avoir une idée suffisamment précise de l'importance à accorder, dans cette famille, aux variations observées dans le développement de l'embryon.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 543.
([2]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1338.
([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 897.
([4]) *Amer. J. Bot.*, 32, 1945, p. 588.
([5]) *Index Kewensis plantarum phanerogamarum*, 2, 1895.
([6]) A. Engler et K. Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, 3 A, 1897, p. 40.
([7]) A. Engler, *Syllabus der Pflanzenfamilien*, 12e édit., Berlin, 1964.

(*Laboratoire de Botanique générale
de la Faculté de Pharmacie 4, av. de l'Observatoire, Paris*, 6e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Greffe de foie chez le Porc : approche chirurgicale.* Note (*) de MM. **Henri Garnier, Jean-Paul Clot, Michel Bertrand, Philippe Camplez, Antoine Kunlin, Jean-Pierre Gorin, François Le Goaziou, Roger Lévy** et **Gaston Cordier**, Membre de l'Académie.

Dans cette Note préliminaire, les auteurs exposent la technique chirurgicale actuellement utilisée pour la mise au point de la transplantation hépatique chez le Porc. Cette technique a été réalisée sur 23 animaux et a permis d'obtenir quatre survies temporaires. Malgré le faible pourcentage actuel de succès, il est permis de penser que, en raison de la similitude des données anatomiques du foie du Porc avec celui de l'Homme, l'expérimentation mérite d'être poursuivie pour l'étude des transplantations allogéniques de foie.

Nous présentons les premiers résultats d'une étude destinée à la mise au point des modalités techniques de la greffe de foie chez le Porc.

Cet animal a été choisi en raison de la relative similitude de l'anatomie de la glande hépatique, des vaisseaux et des voies biliaires avec celle de l'Homme. De plus, le calibre important de ces vaisseaux doit permettre d'éviter les causes d'échec éventuel lié au risque de thrombose d'anastomose pratiquée sur des vaisseaux de petits calibres tels qu'on les rencontre notamment au niveau de l'artère hépatique chez le Chien.

Matériel d'expérience. — Nous nous sommes adressés à des porcs de race « large white » dont le poids a varié de 45 à 90 kg, ce qui correspond à un âge compris entre 4 et 6 mois.

Actuellement, 23 animaux ont été opérés.

Préparation a l'intervention, anesthésie et surveillance préopératoire. — Les animaux sont à jeun depuis la veille. Les 10 derniers sujets de notre série ont reçu une prémédication intramusculaire faite une demi-heure avant l'intervention et comportant un mélange de largactil (50 mg) et de phénergan (100 mg).

Deux techniques d'anesthésie ont été successivement utilisées :

— *Dans une première série* (15 animaux), l'animal recevait dans une veine marginale de l'oreille une injection intraveineuse de penthotal (0,50 g) et de *d*-tubocurarine (15 mg). Oxygéné au masque, il est allongé sur la table d'opération et intubé. La respiration est alors contrôlée avec un appareil R. P. R. qui débite un mélange d'oxygène et de protoxyde d'azote.

— *Dans la seconde série* (8 animaux), a été remplacée l'injection préliminaire par une inhalation d'oxygène et de fluothane (4 %), la suite de l'anesthésie étant conduite selon les normes de la première série.

— *Au cours de l'intervention*, on a surveillé avec un appareil enregistreur l'électrocardiogramme et chez les deux derniers animaux la pression

artérielle. La température nasale est prise systématiquement au cours de l'intervention.

L'INTERVENTION PROPREMENT DITE est conduite sur l'animal placé en décubitus dorsal, les quatre membres fixés en hyperextension.

1. *Le premier temps* comporte la préparation des canulations veineuses nécessaires aux dérivations temporaires imposées par le clampage des troncs veineux sous-diaphragmatiques : veine cave postérieure et veine porte.

a. Découverte des veines jugulaires au cou par une incision longitudinale de 10 cm faite à deux ou trois travers de doigt de la ligne médiane.

Le tronc veineux est exposé et une ligature posée sur sa portion distale.

b. Les vaisseaux fémoraux gauches sont ensuite abordés par une incision dans le pli inguinal longue de 10 cm environ. La veine fémorale située en dedans de l'artère est disséquée puis ligaturée dans son segment distal.

Un branche collatérale de l'artère fémorale est isolée et cathétérisée aux fins de surveillance de la pression artérielle (cathéter I. N. C. relié à un statham).

2. *Le deuxième temps* comporte une thoraco-phréno-laparotomie droite dans le lit de la 7e côte avec ligature préalable du paquet vasculaire mammaire interne.

Le diaphragme est incisé en direction du segment intra-thoracique de la veine cave postérieure jusqu'à 2 cm environ de celle-ci afin de ménager une collerette fibreuse autour de la traversée diaphragmatique de ce vaisseau.

La veine cave postérieure sus-hépatique, entièrement intra-thoracique, est très aisément abordée et contrôlée par un lac.

La veine cave postérieure dans son segment sous-hépatique est abordée au-dessus de l'abouchement des veines rénales. L'isolement est parfois rendu difficile par la conformation du lobule de Spiegel, dont la partie caudée ou rénale s'isole souvent sous la forme d'une courte pointe dirigée en arrière. Le vaisseau est contrôlé par un lac. La dissection du pédicule hépatique débute par l'isolement de la veine porte qui est toujours aisé malgré la présence fréquente de ganglions lymphatiques volumineux.

L'artère hépatique est plus difficile à repérer; située au flanc postéro-gauche de la veine porte, elle est constamment entourée d'un feutrage celullo-nerveux dense.

On ne cherche jamais à disséquer de très près la voie biliaire principale puisqu'après transplantation, l'excrétion biliaire sera assurée par cholécysto-jéjunostomie.

3. *Le troisième temps* comporte la mise en place des shunts selon une technique inspirée de celles de Startzl et de Moore.

1° *un shunt cavo-cave* entre la veine fémorale gauche et la veine jugulaire homo-latérale est nécessaire pour assurer le retour veineux lors du clampage de la veine cave postérieure sous-hépatique.

Dans une première série, ce shunt a été pulsé, mais ce geste s'est avéré superflu, la circulation dans le shunt étant assurée par la seule pression veineuse;

2° *un shunt porto-cave* entre la veine splénique (isolée après splénectomie) et la veine jugulaire droite évite la stase dans le territoire splanchnique.

4. *Le quatrième temps* s'est borné actuellement à la mise au point des techniques de rétablissement de la continuité vasculaire en précisant la durée des temps de clampage nécessaire à la confection des anastomoses.

La chronologie des temps opératoires est la suivante, après clampage simultané de tous les vaisseaux, clampage qui coïncide avec la mise en route des shunts, on réalise successivement :

1° section, anastomose de la veine cave postérieure sus-hépatique;

2° section puis anastomose de l'artère hépatique. L'artère hépatique une fois suturée, on déclampe la veine cave postérieure sus-hépatique. Le temps de clampage de celle-ci aura duré 20 mn environ;

3° section puis anastomose de la veine porte qui est ensuite déclampée. On supprime alors le shunt porto-jugulaire;

4° section puis anastomose de la veine cave postérieure sous-hépatique. Après déclampage de celle-ci, suppression du shunt cavo-jugulaire. (Les trois anastomoses veineuses sont réalisées par deux hémi-surjets de soie vasculaire 0000. L'anastomose artérielle avec le même matériel.)

L'ischémie hépatique aura duré environ 20 mn; le délai nécessaire à la réalisation de l'ensemble des anastomoses aura été de 55 mn.

Le diaphragme est suturé, puis la paroi refermée plan par plan. La cavité thoracique n'est pas drainée.

Résultats. — 23 animaux ont été opérés depuis le 13 novembre 1964.

— 18 animaux n'ont pas survécu à l'intervention.

— un animal survit depuis le 27 novembre 1964 et n'a subi qu'une thoraco-phréno-laparotomie droite avec dissection.

— quatre autres ont survécu respectivement, 2, 3, 9 et 26 jours.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) E. Bourdelle et C. Bressou, *Anatomie régionale des animaux domestiques*, t. III : *Le Porc*, Baillière, Paris, 1964.

(2) A. Kaczmarek, L. Podliachowk, P. Millot et A. Eyguem, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 96-103.

(3) F. D. Moore, A. G. Birtch, F. Dagher, F. Veith, J. A. Krisher, S. E. Order, W. A. Shucart, G. J. Dammin et N. P. Couch, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 120, art. 1, p. 729-739.

(4) T. E. Starzl, T. L. Marchioro, R. T. Huntley, D. Rifkind, D. T. Rowlands, Jr. T. C. Dickinson et W. R. Waddell, *Ann. New-York Acad. Sc,*. 120, art. 1, p. 739-765.

(Clinique Chirurgicale du Groupe Hospitalier Pitié-Salpêtrière et Institut de Cancérologie et d'Immunogénétique, Hôpital Paul-Brousse, Villejuif.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet du plasma de brebis sur la décharge de LH chez la Ratte.* Note (*) de M. **Jean Pelletier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection de plasma de brebis hypophysectomisée à des rattes préparées pour le dosage de LH selon Parlow, produit une diminution de l'acide ascorbique ovarien très hautement significative chez les rattes normales, mais non chez les rattes hypophysectomisées. Ce plasma agit donc comme un véritable facteur de décharge de LH hypophysaire.

Nous avons montré précédemment ([1]) que le plasma de brebis hypophysectomisée produisait une diminution très hautement significative de l'acide ascorbique ovarien chez des rattes préparées pour le dosage de LH ([2]).

La présence de LH dans ce plasma pouvant être écartée, cet effet est dû, soit à une action directe du plasma sur l'acide ascorbique de l'ovaire, soit à une action indirecte par l'intermédiaire de l'hypophyse des rattes réceptrices.

Ces deux possibilités ont été examinées sur des rattes Wistar préparées selon le protocole de Parlow modifié ([3]), hypophysectomisées par l'oreille ([4]) le jour du dosage et supplémentées par 10 U. I. de prolactine NIH-S4 [([5]), ([6])]. Nous avons préalablement vérifié que cette procédure permettait de maintenir la sensibilité à LH de l'acide ascorbique ovarien des rattes hypophysectomisées. Le plasma utilisé provenant de brebis hypophysectomisées depuis 4 jours, était lyophilisé dès le prélèvement. L'équivalent de 2 ml redissous extemporanément dans 1 ml d'eau déminéralisée était injecté lentement dans la jugulaire des animaux de dosage.

Résultats. — Le tableau I et le graphique montrent que le plasma de brebis hypophysectomisée provoque une diminution très hautement significative de l'acide ascorbique ovarien des rattes réceptrices normales alors que chez les rattes hypophysectomisées la diminution de l'acide ascorbique n'est pas significative.

De plus une détermination des teneurs hypophysaires des rattes réceptrices normales, montre que la concentration en LH est deux fois moindre chez les femelles ayant reçu le plasma que chez celles injectées de NaCl. Cette différence est très hautement significative.

Le plasma provoque donc une décharge de LH chez la ratte utilisée pour le dosage.

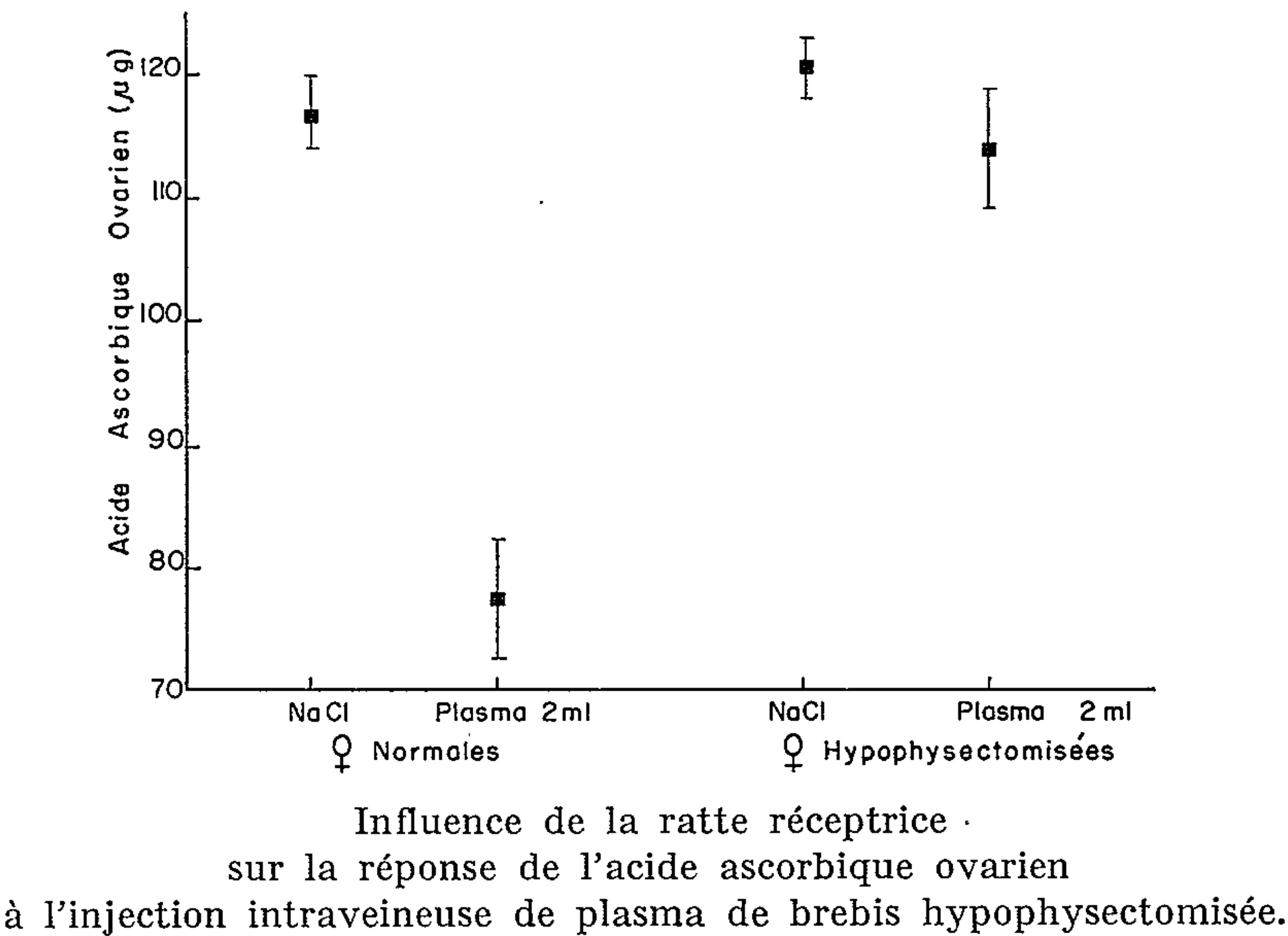
Cependant, l'examen du tableau I révèle une légère diminution de l'acide ascorbique ovarien chez les animaux hypophysectomisés injectés de plasma. La régularité de ce résultat, quoique non significatif, laisse supposer qu'il pourrait exister en plus un léger effet direct sur l'acide ascorbique ovarien.

TABLEAU I.

Influence de l'injection intraveineuse de plasma de brebis hypophysectomisée sur l'acide ascorbique ovarien de rattes préalablement traitées par PMSG et HCG.

Expérience.	Rattes réceptrices.	Nombre d'animaux.	Produit injecté.	Acide ascorbique ovarien ± Sm (*) (µg).	
1.	Normales	26	Solution NaCl 9 ‰	119,2 ± 3,1	(***)
		26	Plasma (**)	98,2 ± 3,9	
	Hypophysectomisées	31	Solution NaCl 9 ‰	112,2 ± 3,7	
		30	Plasma (**)	108,7 ± 3,5	
2.	Normales	9	Solution NaCl 9 ‰	116,9 ± 3,2	(***)
		9	Plasma (**)	77,4 + 5,2	
	Hypophysectomisées	10	Solution NaCl 9 ‰	120,7 ± 2,4	
		11	Plasma (**)	114,1 ± 4,9	

(*) Acide ascorbique ovarien ajusté par covarience au poids ovarien moyen.
(**) Équivalent de 2 ml de plasma.
(***) Différence avec le contrôle NaCl très hautement significative (P < 0,001).



Influence de la ratte réceptrice sur la réponse de l'acide ascorbique ovarien à l'injection intraveineuse de plasma de brebis hypophysectomisée.

Cet effet se manifeste seulement chez les animaux dont le poids corporel est faible, inférieur à 80 g; il peut être rapproché de celui, beaucoup plus important, produit par l'albumine de l'œuf : 60 mg d'albumine d'œuf injectés par voie intraveineuse produisent une très forte diminution de l'acide ascorbique ovarien tant chez les rattes hypophysectomisées que chez les rattes normales (tableau II). Cependant en dehors de l'injection de fortes doses d'albumine, l'acide ascorbique ovarien apparaît très stable : après nos différentes expériences ([1]) nous pensons que ni la pression osmotique, ni la viscosité, ni le volume, ni la spécificité du plasma ne

peuvent être incriminés séparément; de plus, de fortes variations de la pression sanguine (injection par la jugulaire de 100 mU de vasopressine) ne l'affecte pas. Il semble donc que cette action directe ne se produise que chez les animaux soumis à un « stress » très sévère.

TABLEAU II.

Influence de l'injection intraveineuse d'albumine d'œuf sur l'acide ascorbique ovarien de rattes préalablement traitées par PMSG et HCG.

Rattes réceptrices.	Dose (mg).	Nombre d'animaux.	Produit injecté.	Acide ascorbique ovarien ± Sm (*) (μg).	
Normales	0	12	Solution NaCl 9 ‰	130,8 ± 3,7	(***)
	60	10	Albumine (**)	82,5 ± 5,6	
Hypophysectomisées	0	8	Solution NaCl 9 ‰	130,8 ± 3,4	(***)
	60	6	Albumine (**)	92,3 ± 6,4	

(*) Acide ascorbique ovarien ajusté par covariance au poids ovarien moyen.
(**) Albumine d'œuf cristallisée, dissoute dans 1 ml NaCl.
(***) Différence avec le contrôle NaCl très hautement significative ($P < 0,001$).

Le plasma agit donc comme un véritable facteur de décharge de LH hypophysaire si nous considérons comme négligeable son action directe. Mais peut-on conclure à la présence dans le plasma du LH-RF hypothalamique de l'animal donneur ([7]) ? Des expériences supplémentaires nous semblent encore nécessaires pour préciser le mécanisme de décharge de LH induite par le plasma.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) J. PELLETIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5979.
([2]) A. F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.
([3]) J. PELLETIER, *Ann. Biol. anim. Biochem. Biophys.*, 3, 1963, p. 307.
([4]) G. FALCONI et G. L. ROSSI, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 301.
([5]) R. GUILLEMIN et E. SAKIZ, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 813.
([6]) Cette préparation a été fournie par la Section d'Étude endocrinologique de l'Institut de la Santé américain.
([7]) P. NALLAR et S. M. MC CANN, *Endocrinology*, 76, 1965, p. 272.

(*Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La réactivation de l'ovaire des rattes séniles en œstrus permanent au moyen d'hormones gonadotropes ou de la mise à l'obscurité.* Note (*) de M. **Pierre Ascheim**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez nos rattes séniles en œstrus permanent (OP) spontané, l'injection unique d'une gonadotropine lutéinisante déclenche, après une pseudo-gestation obligatoire, une série de cycles ovulatoires. La mise à l'obscurité a, dans 50 % des cas, le même effet. Les rattes séniles en OP dû à l'injection post-natale de testostérone, traitées par la gonadotropine, retournent à l'OP après une pseudo-gestation.

Depuis 1927, on sait « réactiver » les ovaires de souris séniles et leur rendre une fonction ovulatoire cyclique, grâce aux hormones gonadotropes injectées [(1), (2), (3)], mais on en ignore toujours le mode d'action. Nous avons repris le problème chez nos rattes Wistar séniles en œstrus permanent (OP), qui ont en commun avec les souris « dégénérées » de jadis de ne pas ovuler spontanément, en nous posant les questions suivantes : *a.* Que se passe-t-il à long terme après l'injection unique d'une substance à effet ovulatoire ? *b.* En cas de reprise d'activité cyclique de la fonction endocrine de l'ovaire, quel en est le mécanisme ? *c.* Quelles conséquences peut-on déduire du caractère « réversible » des dérèglements séniles observés, quant à la nature même du vieillissement de la fonction étudiée ?

Matériel et méthodes. — Nous ne considérons ici que les animaux ayant répondu positivement (70 % environ) à l'administration d'hormone gonadotrope de lutéinisation. Le tableau I résume les données techniques et schématise les résultats obtenus. Chez les quatre rattes du groupe 1, implantées d'hypophyse, nous nous sommes assuré qu'il y avait résorption de la glande après libération des hormones qu'elle contenait. L'expérience du groupe 2 s'est faite sur quatre rattes du groupe 1; deux des cinq rattes du groupe 3 ont resservi dans le groupe 1. Au total, l'étude porte sur 66 rattes, dont 45 figurent au tableau et 21 servent de contrôle. Les animaux ont été suivis par frottis vaginal, explorations ovariennes, biopsies mammaires et, finalement, examen histologique de divers récepteurs. Pour différencier deux générations successives de corps jaunes (CJ), nous nous sommes servi de bleu Evans qui marque en bleu les CJ qui existent au moment de son injection, alors que les CJ suivants ont la couleur rouge habituelle.

Résultats. — 1. Les 15 rattes du groupe 1 reçoivent une seule fois l'hormone lutéinisante dont on étudie l'effet de réactivation à long terme; 14 bêtes font d'abord une pseudo-gestation (PG), sur la signification de laquelle une Note antérieure (4) a insisté. Alors que deux rattes retournent ensuite en OP, que deux autres font des pseudo-gestations à répétition (PGR), 11 (la ratte qui d'emblée présente un cycle au lieu de la PG, plus 10 autres figurées au tableau en 1) continuent par une série de cycles

Groupe.	Nombre et âge des ♀.	Moyen de réactivation.	Schéma du résultat.
1...			LH; OPS[a]
2...	18 dont 9 de 25-31 mois 9 de 16-19 »	10 : 2 μg LH-NIH-S_1 et S_3 par voie veineuse 4 : 10 U. I. HCG ([b]); inj. s.-c. 4 : implantation d'une hypophyse	éclairage permanent; LH; début; fin; OPS
3...			LH ergocornine[b]; OPS
4...	13 OPT ([a]) dont 10 de 19-23 mois 3 de 11 mois	5 : 2-3 μg LH 3 : 10 U. I. HCG 5 : 20 U. I. PMS ([b]) + 15 U. I. HCG	LH; OPT
5...	14 dont 3 de 22-24 mois 11 de 16-18 »	Mise à l'obscurité	obscurité; début; fin; OPS

([a]) OPS : œstrus permanent spontané; OPT : OP obtenu par injection, à 5 jours d'âge, de 1,25 mg de propionate de testostérone; la ligne supérieure du schéma représente l'œstrus, l'inférieure le diœstrus.
([b]) HCG et PMS : Organon; ergocornine, don de Sandoz : 1 mg en 0,2 ml d'alcool 96°; s.-c.

ovulatoires confirmés grâce au bleu Evans. Le nombre de cycles varie de 5 à 24; en moyenne 11. Sur 118 cycles observés, 89 ont une durée de 5 jours ou moins; les autres varient entre 6 et 8 jours. Quelques PG isolées se sont intercalées entre les cycles; deux mises au mâle ont entraîné une PG, suivie de nouveaux cycles. Les coupes des glandes mammaires, hypertrophiques et sécrétantes chez les OP, montrent des images de régression évidente quand les rattes sont devenues cycliques. Les ovaires contiennent alors des CJ de petite taille; fait curieux, les « wheel-cells » de l'interstitielle subsistent, nombreuses (mais aucune comparaison quantitative n'en a été faite); enfin, les stigmates morphologiques classiques du vieillissement ovarien persistent inchangés. La période de « réactivation » se termine dans la grande majorité des cas par le passage à la pseudo-gestation à répétition.

2. Quatre femelles « réactivées », c'est-à-dire redevenues cycliques après injection d'hormone gonadotrope, sont exposées à la lumière permanente. Il en résulte peu de temps après un OP avec des ovaires de nouveau dépourvus de CJ. Mais, fait intéressant, remises à la lumière

ordinaire, ces quatre rattes refont toutes des cycles ovulatoires, précédés ici encore, trois fois sur quatre, d'une PG.

3. Lorsque, 2 jours après avoir injecté LH (dont l'action lutéinisante est vérifiée après 4 jours), on administre de l'ergocornine, substance anti-prolactinique ([5]), il y a cinq fois sur cinq, retour définitif à l'OP et ceci 3 ou 4 jours après l'ergocornine.

4. Des rattes, injectées à la naissance de testostérone et entrant plus tard en œstrus permanent (OPT), réagissent, vers 3 mois, à l'injection d'hormones gonadotropes par la formation de CJ non fonctionnels et un retour à l'OP 4 jours plus tard ([6]). Nos Wistar ainsi traités se comportent bien de la sorte encore à 8-9 mois. A 11 mois d'âge, trois sur cinq réagissent par des CJ *fonctionnels*, et entre 19 et 23 mois, les dix rattes recevant l'hormone de lutéinisation font toutes une PG, à en juger par la taille des CJ, la durée du diœstrus et, deux fois sur deux, l'obtention de déciduomes traumatiques, après quoi, il y a retour à l'OP. Dans deux cas où une nouvelle période de diœstrus s'était installée après l'œstrus marquant la fin de la PG, on n'a pas pu mettre en évidence la formation de nouveaux CJ.

5. La mise à l'obscurité entraîne chez 12 sur 14 rattes séniles en OP spontané l'arrêt de cet OP, remplacé par des frottis d'allure plus ou moins cyclique. La moitié de ces 12 rattes n'ovule pas, alors que l'autre moitié forme spontanément, à l'obscurité, des CJ. Quatre fois sur six, ceux-ci sont d'abord fonctionnels, puis surviennent, comme dans l'expérience 1, des séries de cycles ovulatoires. Les deux autres fois, ceux-ci s'installent d'emblée. A noter que deux animaux continuent à ovuler régulièrement, une fois rendus à la lumière ordinaire. D'autres, malgré le maintien à l'obscurité, retournent à l'OP. A titre de comparaison, chez 14 OPT de 8 à 12 mois mis à l'obscurité, l'OP cesse sept fois, mais aucune ovulation n'a lieu.

Commentaire. — L'expérience 1 révèle à notre avis deux faits importants : *a.* l'injection unique de LH modifie d'une façon définitive l'OP puisque la grande majorité des rattes n'y retournent plus; *b.* contrairement à l'évolution spontanée qui chez nos Wistar se fait toujours de l'OP vers la PGR ([7]), jamais vers des cycles, notre expérimentation provoque, en faisant apparaître des cycles, la disparition de la prolactine abondamment produite auparavant. S'agit-il là d'une liaison réciproque entre les facteurs hypothalamiques de décharge de LH et d'inhibition de la prolactine, qui prendrait alors une forme bien différente en cas de PGR ? Revenons à la PG initiale, quasi constante et obligatoire pour la suite des événements puisque l'ergocornine qui interrompt cette PG amène le retour à l'OP (expérience 3). Ici, comme dans d'autres types de PG, la progestérone pourrait agir de deux façons : en enrichissant l'hypophyse en LH pendant la période de sa production; en déclenchant une décharge de LH quand son taux sanguin s'abaisse. C'est l'étude de cette première décharge

endogène qui nous permettra peut-être de comprendre ce qui bloque ensuite la sécrétion de prolactine dans la situation expérimentale et ce qui l'entretient ou la redéclenche dans la PGR spontanée.

L'expérience 2 indique que les OP « réactivés » réagissent à l'arrêt de l'éclairage permanent comme des adultes cycliques, ce qui suggère une différence de nature entre l'OP sénile spontané et celui dû à la lumière permanente. D'ailleurs, nous avons observé, chez des rattes cycliques aveuglées vers 8 mois (sans troubles consécutifs des cycles) ([8]), l'apparition vers la fin de la 2e année d'un OP.

L'expérience 4 permet de constater que les OPT séniles se différencient des OPT adultes par l'apparition d'une sécrétion endogène de prolactine. Toutefois la « masculinisation » du fonctionnement hypothalamique provoquée à la naissance empêche, même lors de la sénilité, toute ovulation spontanée. Le retour à l'OP les distingue ainsi des rattes séniles en OP spontané de l'expérience 1.

La mise à l'obscurité (expérience 5) suggère trois remarques : *a.* les résultats obtenus évoquent ceux publiés par Everett dès 1942 ([9]) chez des rattes de souche DA en OP spontané précoce; *b.* ici, dans les six cas où elle a eu lieu, même la 1re ovulation est due à une décharge *endogène* de LH, sans doute liée à l'arrêt de l'OP après obscuration; *c.* ce rôle de l'obscurité me semble expliquer que les rattes séniles en OP de S. Bloch ([10]), vivant dans une cave à lumière « crépusculaire », font parfois spontanément des cycles ovulatoires.

Enfin, les expériences rapportées ici (qui datent pour l'essentiel de 1962) ont orienté dans un certain sens nos recherches étiologiques sous-jacentes à l'étude des manifestations séniles du fonctionnement ovarien. En effet, le caractère *réversible* de ce trouble endocrinien que constitue l'OP sénile incite à en chercher la cause moins dans un déficit hormonal quelconque à la suite d'un épuisement cellulaire ou d'une lésion anatomique (hypothalamique, hypophysaire, ovarienne, voire vasculaire) que dans un trouble de régulation, dans un défaut de réceptivité des structures cellulaires chargées, à partir de messages hormonaux périphériques (ovariens) de la régulation centrale. C'est ce qui nous a conduit à proposer l'hypothèse d'une responsabilité primaire de l'hypothalamus ([11]).

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) B. Zondek et S. Aschheim, *Arch. Gynäk.*, 130, 1927, p. 35; *Klin. Wo.*, 6, 1927, p. 248.
([2]) J. Hoffman, *Amer. J. Obst. Gynec.*, 22, 1931, p. 231.
([3]) B. Romeis, *in* M. Hirsch, *Handbuch der inneren Sekretion*, 2, 1931, p. 1960.
([4]) P. Aschheim, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3053.
([5]) G. H. Zeilmaker et R. A. Carlsen, *Acta Endocrinol.*, 41, 1962 ,p. 321.
([6]) C. A. Pfeiffer, *Anatomical Record*, 79, suppl. 2, 1941, p. 50.
([7]) P. Aschheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1988.
([8]) Rattes mises à ma disposition par M. A. Psychoyos.
([9]) J. W. Everett, *Anatomical Record*, 82, 1942, p. 409.
([10]) S. Bloch et E. Flury, *Gynæcologia*, 147, 1959, p. 414.
([11]) P. Aschheim, *Gerontologia*, 10, 1965, p. 65.

(*Laboratoire d'Endocrinologie du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Greffe de rein chez le Porc : approche chirurgicale.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Mery**, MM. **Morimasa Sekiguchi**, **Wolff Ekkehard Vaubel**, **Jacques Poisson** et **Jean-Pierre Lamelin**, présentée par M. Gaston Cordier.

Une technique d'autogreffe de rein a été mise au point et appliquée à 13 animaux. Trois succès prolongés permettent de penser que cet animal constitue un matériel d'expérimentation digne d'intérêt, notamment pour l'étude des transplantations de rein allogéniques.

Nous présentons ici les résultats préliminaires d'une technique de greffe de rein chez le Porc.

Des études immunologiques ont déjà été pratiquées chez cet animal qui présente l'avantage d'être très résistant : nomenclature des groupes sanguins [2], greffes de peau [1].

Une technique de greffe de rein a été mise au point afin de pouvoir étudier dans de bonnes conditions (nombre suffisant d'animaux, traitements immuno-dépresseurs variés, choix du meilleur donneur, etc.) les problèmes immunologiques que pose la transplantation rénale allogénique.

Matériel et méthodes. — Le matériel d'expérience est constitué de porcs de race « large white », âgés de 4 mois environ, d'un poids moyen de 30 à 40 kg, de sexe féminin (afin de faciliter les cathétérismes urétraux). Seules des autotransplantations ont été réalisées. Le rein prélevé est placé dans la fosse iliaque ipsi-latérale, le rein contro-latéral n'étant enlevé qu'après deux ou trois semaines.

Le porc, à jeun depuis 48 h, est prémédiqué par un mélange atropine-dolosal. Puis, l'animal reçoit du pentothal (10 mg/kg) et de la *d*-tubocurarine (7,5 mg) intraveineux. Après intubation, l'anesthésie est poursuivie au protoxyde d'azote, oxygène et fluothane (appareil R.P.R.).

L'animal est ensuite couché en *decubitus* latéral gauche, les deux pattes avant étant fixées du même côté, les pattes arrière étant fixées de chaque côté de la table d'opération.

La voie d'abord longitudinale et paramédiane descend du bord inférieur de la 13e côte au pli inguinal puis s'incurve en dedans suivant le pli de l'aine pour rejoindre la ligne médiane. Le plan musculo-aponévrotique est incisé au bistouri électrique. Le péritoine est respecté, la majeure partie de l'intervention restant extra-péritonéale. Les viscères abdominaux recouverts du sac péritonéal sont réclinés. Cette voie d'abord permet

une vue d'ensemble, du rein et de son pédicule d'une part, de l'aorte abdominale, de la veine cave et de leurs embranchements d'autre part. Le lit du greffon est ensuite préparé : l'artère iliaque externe, dont on respecte avec soin d'adventice, et la veine iliaque externe sont disséquées sur 3 cm environ. Le lit étant protégé par un champ humide, suit le temps de la néphrectomie; le rein est libéré de sa loge en respectant la capsule; dès ce stade, on peut juger la disposition anatomique (nombre et longueur des vaisseaux) et préjuger des difficultés opératoires ultérieures. Puis l'uretère est libéré sur une longueur de 12 cm environ et sectionné. La veine rénale est ensuite disséquée jusqu'à sa terminaison en évitant de traumatiser le rein et l'adventice artérielle. En dernier lieu, l'artère rénale est dégagée jusqu'à son origine. Les vaisseaux sont alors liés le plus loin possible du rein et sectionnés. Les vaisseaux du rein prélevé sont rincés avec une solution de sérum physiologique hépariné, puis clampés. Le rein est placé dans une solution de sérum physiologique froid (4°C). L'artère iliaque externe est clampée en amont et en aval de la future anastomose, la veine iliaque externe étant clampée dans sa partie supérieure, ligaturée et sectionnée dans sa partie inférieure. Le rein est placé dans la fosse iliaque. L'anastomose artérielle termino-latérale précède l'anastomose veineuse termino-terminale. Les anastomoses vasculaires sont réalisées à points continus à l'aide d'une soie 5-0 huilée avec aiguille montée atraumatique. (On notera que les vaisseaux artériels du porc ont, comparativement à ceux du chien, un calibre étroit et une paroi fragile.) Le déclampage veineux puis artériel marque la fin du temps d'ischemie : celui-ci ne dépasse pas en moyenne 40 à 50 mn. La recoloration du rein accompagnant une brusque augmentation de tension doit être immédiate. Une légère hémorragie se tarit habituellement spontanément. L'uretère est ensuite réimplanté : l'unique ouverture du péritoine est nécessaire pour accéder à la paroi vésicale. Celle-ci est incisée et l'uretère réimplanté selon la technique de Marion. Avant la fermeture, il faut s'assurer que la position définitive du rein transplanté n'entraînera ni torsion, ni compression, ni tension des vaisseaux.

La fermeture est faite en trois plans : la fermeture du plan musculo-aponévrotique ménage la loge iliaque afin de ne pas comprimer le rein transplanté. Ce plan est recouvert d'un second plan musculaire et du plan cutané.

La plaie opératoire est recouverte d'un film de matière plastique. Un traitement antibiotique est systématiquement prescrit pendant 5 jours, le porc étant isolé dans une cage métabolique.

Résultats. — Cette technique a été mise au point sur 13 porcs. Trois animaux survivent actuellement, uniquement avec leur rein transplanté depuis 7 mois, 3 mois et demi et 3 mois.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) L. N. BAKER et E. ANDRESEN, *Transplantation*, 2, 1964, p. 118-119.

(2) R. Y. CALNE, *Renalltransplantation*, Edward Arnold Ltd, London, 1963.

(3) W. J. DEMPSTER, *Experimental surgical studies*, Blackwell Scientific publications, Oxford, 1957 : *Transplantation of the kidney*, p. 155-181.

(4) A. KACZMAREK, L. PODLIACHOUK, P. MILLOT et A. EYQUEM, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 96-103.

(*Institut de Cancérologie et d'Immunogénétique,*
Hôpital Paul-Brousse, 14 *avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif,*
et *Laboratoire de Radiobiologie Appliquée, C. E. A. et I. N. R. A.,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ÉCOLOGIE. — *Variations au cours d'un cycle annuel de la taille des individus d'une population arcachonnaise de* Porcellio scaber scaber *Latreille,* 1804 (*Isopode terrestre*). Note (*) de M. **Michel Amanieu**, transmise par M. Albert Vandel.

L'auteur analyse à l'aide d'histogrammes la répartition des tailles, au cours des mois, des individus d'une population de *Porcellio scaber*; le déplacement de la taille modale et les variations des tailles extrêmes donnent des renseignements sur la croissance et l'enchaînement des générations successives dans la population étudiée.

En vue d'étudier le cycle annuel d'une population maritime de *Porcellio scaber scaber* Latreille, 1804, dans la région d'Arcachon (Gironde), on a récolté entre le 17 mars 1964 et le 15 janvier 1965, dans une même station où cette espèce était abondamment représentée, chaque mois durant la mauvaise saison, et deux fois par mois, de mai à octobre, des lots comprenant chacun au moins 200 individus. Les animaux sont fixés dans l'alcool à 70° puis mesurés en extension complète entre le bord frontal de la tête et l'extrémité postérieure du pléotelson; les mesures, effectuées sous la loupe binoculaire au 1/10 de millimètre, sont ensuite regroupées, de 0,5 en 0,5 mm, dans 24 classes de taille allant de 1 à 13 mm.

Les histogrammes font apparaître deux générations successives; une première génération dite génération mère ou G 1; une seconde génération dite génération fille ou G 2, qui se dessine seulement à partir du 22 mai.

L'évolution de la génération mère G 1 peut être suivie du 17 mars au 24 septembre.

Le 17 *mars et le* 14 *avril* les histogrammes sont unimodaux; la taille modale se situe dans la classe 14 (7,5-8,0 mm), les tailles extrêmes allant de 5,0 à 11,0 mm (17 mars) ou 11,5 mm (14 avril). *Le* 5 *mai* l'histogramme est bimodal, un premier mode dit mode A se situant dans la classe 23 (12,0-12,5 mm), un second mode dit mode B se situant dans la classe 17

Légende du graphique I.

Répartition des tailles des individus de *Porcellio scaber scaber* Latreille, 1804, récoltés dans une même population au cours des différentes époques de l'année.

Tailles (mm)... 1—1,5—2—2,5—3—3,5—4—4,5—5—5,5—6—6,5—7
Classes........ 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |

Tailles (mm)... 7—7,5—8—8,5—9—9,5—10—10,5—11—11,5—12—12,5—13
Classes........ 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |

N. B. — Afin de conserver au graphique des dimensions acceptables, les histogrammes relatifs à G 2 ont été représentés à l'échelle 1/2 du 22 mai au 10 août inclus.

17 MARS
14 AVRIL
5 MAI
G.2 22 MAI
9 JUIN
21 AOÛT
8 SEPT.
24 SEPT.
6 OCTO.
23 JUIN
7 JUIL.
22 JUIL.
10 AOÛT
26 OCTO.
10 NOV.
16 DEC.
15 JANV.

Graphique 1.

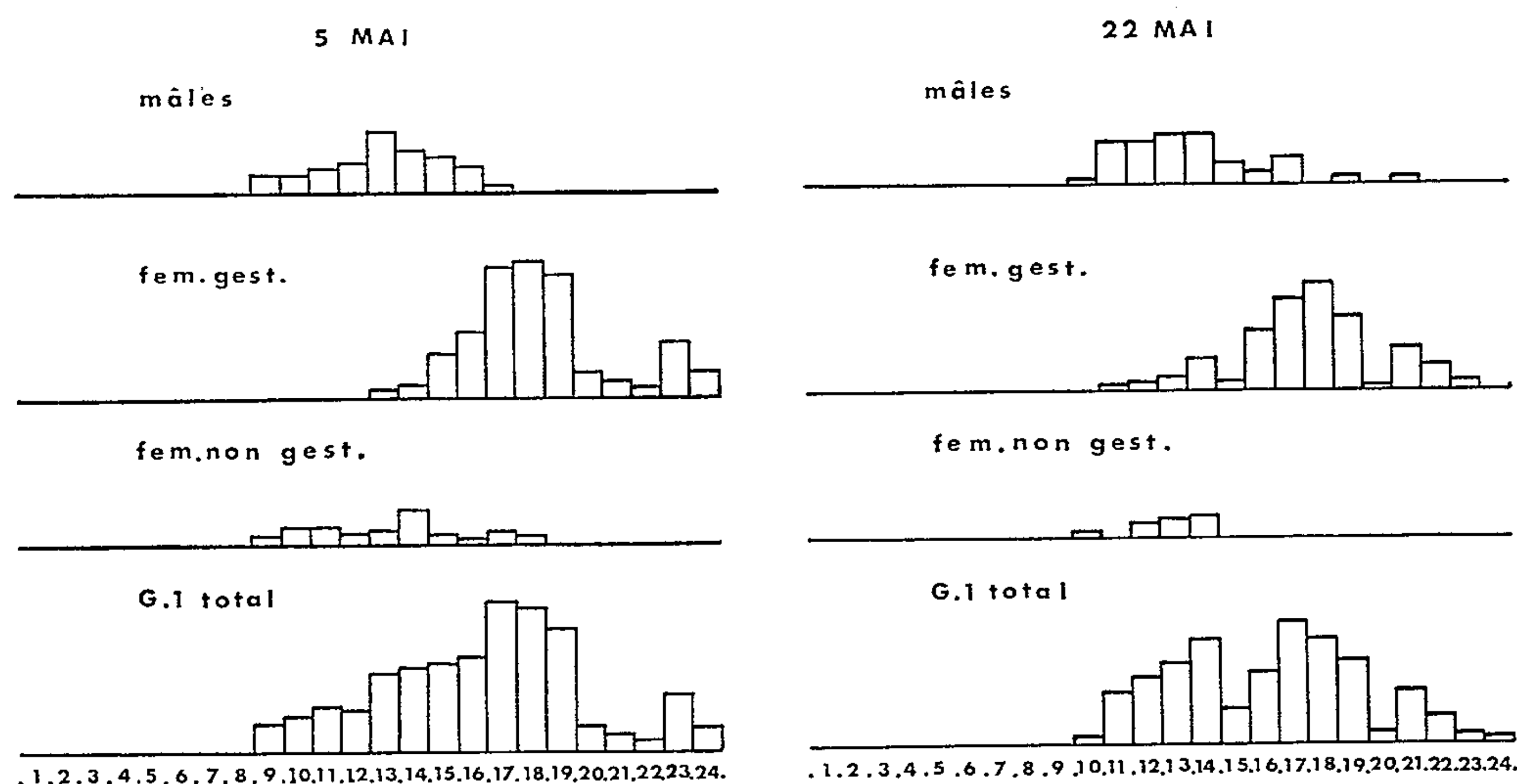
(9,0-9,5 mm); les tailles extrêmes vont de 5,0 à 13,0 mm. Cet histogramme coïncide, en outre, avec l'apparition des premières femelles gestantes. Sur le graphique 2, on voit alors que les mâles dessinent un histogramme unimodal, et que les femelles gestantes dessinent un histogramme bimodal. *Le* 22 *mai*, le mode A régresse de la classe 23 à la classe 21; en outre, l'histogramme s'est réduit à gauche par disparition de représentants dans la classe 9. L'histogramme relatif aux femelles gestantes seules (*graph.* 2) est encore bimodal ainsi que, semble-t-il, l'histogramme relatif aux mâles. *Le* 9 *juin* le mode A régresse de la classe 21 à la classe 19. *Le* 23 *juin*, le mode A a disparu tandis que le mode B régresse de la classe 17 à la classe 15. *Le* 7 *juillet*, les grands adultes de G 1 ont totalement disparu, l'histogramme ne s'étendant pas au-delà de la classe 20. *En résumé*, entre le 5 mai et le 7 juillet, on note d'abord la différenciation d'un lot de grands adultes, particulièrement des femelles gestantes; ce lot s'amenuise progressivement et tend à se rapprocher du lot principal dont la taille modale est plus faible; la taille modale de ce lot principal évolue à son tour et tend à régresser; au fur et à mesure que s'avance la saison les grandes femelles disparaissent progressivement et cèdent la place aux femelles de plus faible taille.

Du 22 *juillet au* 24 *septembre*, la population G 1 évolue d'une manière homogène, le mode désormais unique se déplace progressivement vers la droite des histogrammes; simultanément, alors que la plus grande taille représentée ne dépasse plus la classe 20, la plus petite taille se situe dans la classe 10 le 7 juillet, 11 le 22 juillet, 12 le 10 août, 14 le 21 août, 16 le 24 septembre. *En résumé*, à l'inverse de ce que nous avions noté entre le 5 mai et le 7 juillet, on voit que du 22 juillet au 24 septembre la génération mère G 1 évolue de manière homogène, le vieillissement de l'ensemble du lot se traduisant par un accroissement de la taille modale et la disparition de représentants dans les classes de petite taille.

L'évolution de la génération fille G 2 peut être suivie du 22 mai jusqu'à la fin des prospections.

Du 22 *mai au* 21 *août*, la croissance des premiers nés de G 2 se traduit par le gain de classes successives vers la droite des histogrammes; simultanément l'apport renouvelé des jeunes nouveau-nés est attesté par le fait que la classe 1 est toujours abondamment représentée. Les histogrammes de G 2 sont plurimodaux, indiquant la croissance discontinue de la jeune génération au cours des mues. *Le* 8 *septembre*, l'arrêt de l'activité reproductrice se traduit par la disparition de représentants dans la classe 1; l'histogramme tend à dessiner deux modes, un mode C dans la classe 10, un mode D dans la classe 7. *Le* 24 *septembre*, disparition des classes 1 et 2, dessin d'un mode unique dans la classe 8; en effet, le rythme des mues, plus rapide pour le lot D, jeune, que pour le lot C, plus âgé, favorise le regroupement autour d'un mode unique intermédiaire entre C et D.

Le 6 *octobre*, il n'est plus possible de distinguer les populations G 1 et G 2 mais il est incontestable que G 2 dessine deux modes, l'un C′ dans la classe 13, l'autre D′ dans la classe 10; en effet, les lots C et D du 8 septembre ont mué, C venant en C′ et D venant en D′. *Le* 26 *octobre*, le lot C′, le plus âgé, ne franchit pas de nouvelles mues tandis que le lot D′, plus jeune, contribue à muer et tend à rattraper C′ dans la classe 13. Cette succession d'histogrammes alternativement uni- et plurimodaux traduit que dans



Graphique 2.

Répartition des tailles des mâles et des femelles gestantes ou non gestantes des lots de *Porcellio scaber scaber* Latreille, 1804, récoltés à Arcachon les 5 et 22 mai 1964.

(La correspondance entre les tailles et les classes est la même que pour le graphique 1.)

un même intervalle de temps la fraction jeune d'une population mue plus fréquemment que la fraction âgée dont elle tend à rattraper sinon l'âge absolu, au moins le rang de mue. *En fin de saison*, les classes de petites tailles perdent leurs derniers représentants; au début de l'automne interviennent encore quelques mues qui, par roulement, provoquent un glissement vers la droite du mode désormais unique puis, avec les premiers froids, les mues cessent et l'ensemble de la population dessine alors un histogramme analogue à celui que nous avions trouvé au printemps.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(*Station biologique d'Arcachon,*
2, *rue du Professeur-Jolyet, Arcachon, Gironde.*)

GÉNÉTIQUE. — *Production d'un « facteur de compétence » soluble par* bacillus subtilis *Marburg* ind^-_{168}. Note (*) de Mme **Monique Charpak** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La souche de *Bacillus subtilis* Marburg ind^-_{168} produit un facteur soluble qui peut être libéré dans le milieu ou extrait par lavage des bactéries ou par extraction d'une poudre acétonique capable de rendre compétente la souche BS met^-_2 qui n'est pas naturellement transformable. Ce facteur est thermosensible et détruit par les enzymes protéolytiques.

La possibilité de transformer la souche de *Bacillus subtilis* Marburg ind^-_{168} par de l'acide désoxyribonucléique (DNA) homologue a été montrée par Spizizen ([1]) et Spizizen et Anagnostopoulos ([2]). Marmur ([3]) a également montré que cette transformation pouvait être obtenue par du DNA hétérologue, provenant d'autres souches de *B. subtilis*.

La transformation de la souche *B. subtilis* Marburg ind^-_{168} dépend, comme pour les autres bactéries transformables, de l'apparition d'un état physiologique, dit état de compétence, permettant la pénétration du DNA ([2]). La caractérisation de cet état de compétence semble assez complexe ([4]). Cependant, Pakula et Walczak ([5]) ont les premiers mis en évidence que cette capacité à être transformé pouvait être transférée, à partir d'une souche de Streptocoque transformable, en état de compétence, à une autre souche de Streptocoque, non compétente, par l'intermédiaire d'un facteur filtrable. Un phénomène identique a été décrit par Tomasz et Hotchkiss ([6]) pour le Pneumocoque. Ces derniers auteurs n'ont pu extraire le facteur du milieu mais ils ont montré qu'il était thermolabile, et vraisemblablement de nature protéique. Nous avons recherché un phénomène semblable chez *Bacillus subtilis*. Depuis que nous avons entrepris ce travail, Felkner et Wyss ([7]) ont étudié le transfert de compétence avec une souche de *B. cereus*.

Les souches employées dans notre travail sont les suivantes :

a. *B. subtilis* Marburg (BM) :

— Souche 168 indole exigeante (BM ind^-_{168});

— Souche sauvage obtenue par transformation vers la prototrophie de BM ind^-_{168} (BM);

— Souche auxotrophe (BM ind^-_{168} met^-_1), obtenue par irradiation ultraviolette de BM ind^-_{168}.

b. *B. subtilis* var. Nigra (BS) :

— Souche sauvage (BS) : clone producteur de lévane-sucrase à taux élevé, provenant de la souche BG_2F_1 (collection de Mlle Delaporte, P. C. B., Paris);

— Souche méthionine exigeante, obtenue par irradiation ultraviolette de BS (BS met^-_2);

— Souche proline exigeante, obtenue de la même façon (BS pro^-_1).

Les conditions de culture et de transformation sont des modifications de celles décrites par Anagnostopoulos et Spizizen ([2]) : la souche à transformer est cultivée à partir de spores une nuit à 37°, avec agitation, sur 20 ml de milieu minéral liquide additionné de 0,5 % de glucose et des acides aminés nécessaires (50 μg/ml). Le milieu employé est, soit le milieu minéral d'Anagnostopoulos et de Spizizen ([2]), soit le milieu C ([8]). La culture de 16 h, qui a atteint une densité optique de 1,5 à 2,0 (650 mμ, trajet optique 1 cm, spectrophotomètre Beckman DU) est diluée dix fois dans le milieu de transformation constitué de milieu minéral additionnée de glucose (0,5 %) et de SO_4Mg (5.10^{-3} M), et remise à agiter à 37°. Dans ces conditions, pour les souches transformables, l'apparition de la compétence suit une courbe voisine de celle donnée par Anagnostopoulos et Spizizen ([2]).

Pour obtenir des bactéries compétentes en plus grande quantité, au lieu de diluer les cultures de 16 h, on les centrifuge stérilement et on les reprend dans un même volume de milieu de transformation. La compétence apparaît un peu plus rapidement et l'optimum est obtenu après 70 mn. Les résultats des transformations sont exprimés par le rapport du nombre des germes transformés pour la prototrophie au nombre des germes totaux de la population transformable (taux de transformation). Toutefois, cette méthode ne peut être employée en milieu C, la centrifugation dans ce milieu entraînant une lyse importante des bactéries.

Nous avons d'abord observé que le DNA de BS transforme la souche BM ind^-_{168} ou BM ind^-_{168} met^-_1 vers la prototrophie au même taux que le DNA homologue provenant de BM.

TABLEAU I.

Transformation de la souche BM ind^-_{168} met^-_1 *par des* DNA *de souches sauvages.*

Transformés pour le caractère.	Taux de transformation. DNA : BM (homologue), 1 μg/ml.	DNA : BS (hétérologue), 0,9 μg/ml.
Tryptophane+	$2,7.10^{-3}$	$3,1.10^{-3}$
Méthionine+	$2,3.10^{-3}$	$2,4.10^{-3}$

Nous avons ensuite vérifié que des souches auxotrophes dérivées de BS ne sont pas transformables par des DNA de type sauvage, d'origine homologue ou hétérologue (taux de transformation $< 1.10^{-7}$).

Ceci étant établi, nous avons utilisé le milieu de culture dans lequel la souche BM ind^-_{168} transformable est devenue compétente comme source de « facteur de compétence », et nous avons essayé de rendre transformable la souche BS met^-_2. Celle-ci est cultivée comme il a été décrit plus haut, en présence de méthionine. La culture de la nuit est diluée dix fois dans le surnageant obtenu après centrifugation d'une culture de 70 mn de BM ind^-_{168} dans du milieu de transformation. Ce milieu n'est pas stérile, et contient encore des bactéries BM ind^-_{168}. Pour éviter toute transfor-

mation vers la prototrophie de ces bactéries restantes, on emploie un DNA provenant de cette même souche BM ind^-_{168}. Le tableau II résume les résultats obtenus dans une expérience de ce type, sur milieu minéral C. Pour 11 expériences semblables, sur ce même milieu, le taux de transformation moyen obtenu est de $4,6.10^{-4}$, avec comme limites extrêmes 1.10^{-4} et 1.10^{-3}. L'emploi du milieu minéral d'Anagnostopoulos et Spizizen au lieu de milieu C conduit pour ce type d'expérience à des résultats plus complexes qui seront étudiés dans une autre publication.

TABLEAU II.

Transformation de BS met^-_2 *par le* DNA *de* BM ind^-_{168}, *en présence de surnageant* S *d'une culture compétente de* BM ind^-_{168} *sur milieu minéral* C.

Mélanges.	Étalements sur boîtes de milieu minimal. + O (transformés).	+ tryptophane (BM ind^-_{168}).	+ méthionine (BS met^-_2).	Taux.
— 0,9 ml S + 0,1 DNA BM ind^-_{168}...	0	$2,2.10^6$	0	–
— 0,9 » + 0,1 culture BS met^-_2...	0	»	$2,9.10^7$	0
— 0,9 » + 0,1 culture BS met^-_2 + 0,1 DNA BM ind^-_{168}....	$1,7.10^4$	»	$2,9.10^7$	$5,8.10^{-4}$

On peut filtrer les surnageants sur millipore HA. Le filtrat stérile est capable de rendre compétente la souche BS met^-_2 (tableau III).

TABLEAU III.

Transformation de la souche BS met^-_2 *par le* DNA *de la souche* BM ind^-_{168} *en présence du filtrat* F *sur millipore* HA *du surnageant d'une culture compétente de* BM ind^-_{168}.

	Étalements sur boîtes de milieu minimal. + O.	+ tryptophane.	+ méthionine.	Taux.
— 0,9 ml F + 0,1 DNA.............	0	0	–	–
— 0,9 » + 0,1 culture BS met^-_2...	0	0	3.10^7	–
— 0,9 » + 0,1 culture BS met^-_2 + 0,1 DNA.............	3.10^2	0	3.10^7	$0,1.10^{-4}$

Toutefois, les filtres millipores adsorbent une partie importante de l'activité et pour obtenir des résultats reproductibles nous avons opéré de la façon suivante : 1 l de culture de 16 h de BM ind^-_{168} est centrifugé stérilement. Les bactéries sont remises en suspension dans 1 l de milieu de transformation et agitées 70 mn à 37°. On les centrifuge, et le culot est lavé par 20 ml de milieu et centrifugé à nouveau. Les eaux de lavage sont riches en « facteur de compétence » et après filtration sur millipore HA donnent une préparation stérile et très active. Après centrifugation pendant 1h à 105 000 g l'activité se retrouve dans le surnageant (tableau IV). La raison pour laquelle cette activité est toujours supérieure à celle du filtrat total avant centrifugation ne nous apparaît pas encore clairement.

TABLEAU IV.

Transformation de BS met_2^- *par le* DNA *de* BM ind_{168}^- *en présence de filtrat sur millipore* HA *des eaux de lavage de cellules compétentes de* BM ind_{168}^-.

Conditions : mélange de 0,9 ml de filtrat + 0,1 ml de BS met_2^- + 0,9 μg de DNA.

	Étalements après 60 mn sur boîtes de milieu minimal.			
	+ O.	+ trypto-phane.	+ méthio-nine.	Taux.
Filtrat total	2.10³	0	4.10⁶	0,5.10⁻³
Filtrat après centrifugation 105 000 g : culot	0	0	4.10⁶	0
Surnageant	9,2.10³	–	4.10⁶	2,3.10⁻³

On peut également obtenir le « facteur de compétence » à l'état concentré en préparant à partir de bactéries compétentes une poudre acétonique. Cette poudre est mise en suspension dans 20 ml de tampon phosphate et agitée à 37° pendant 30 mn. On centrifuge 15 mn à 20 000 g. Le surnageant, stérile, est riche en « facteur de compétence » et peut être employé par dilution dans du milieu de transformation pour rendre compétente la souche BS met_2^-. Mais dans ce cas il n'est pas nécessaire d'ajouter du DNA, car la préparation est contaminée par du DNA transformant (30 à 40 μg/ml dans le surnageant non dilué).

Le chauffage des surnageants ou des filtrats, 5 mn à 100°, entraîne la perte totale de l'activité.

Le traitement d'un filtrat à pH 8,5 par un mélange de trypsine et chymotrypsine entraîne également la perte d'activité (tableau V).

TABLEAU V.

Action d'un mélange de trypsine et chymotrypsine (100 μg/ml) *sur l'activité d'un filtrat sur millipore* HA *des eaux de lavage de cellules compétentes de* BM ind_{168}^-.

Conditions : mélange de 0,9 ml de filtrat + 0,1 ml de culture BS met_3^- + 0,9 μg de DNA,

	Étalement après 60 mn sur boîtes de milieu minimal.			
	+ O.	+ tryptophane.	+ méthionine.	Taux.
Mélange à pH 7	6.10³	0	5,3.10⁷	1,1.10⁻⁴
Mélange à pH 8,5	3,8.10³	–	3.10⁷	1,2.10⁻⁴
Mélange à pH 8,5 + trypsine + chymotrypsine	0	–	5,9.10⁷	0

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. SPIZIZEN, *Fed. Proc.*, 18, 1959, p. 957.
(2) C. ANAGNOSTOPOULOS et J. SPIZIZEN, *J. Bact.*, 81, 1961, p. 741.
(3) J. MARMUR, E. SEAMAN et J. LEVINE, *J. Bact.*, 85, 1963, p. 461.
(4) E. W. NESTER, *Bact. Proc.*, P 50, 1963, p. 107.
(5) R. PAKULA et W. WALCZAK, *J. Gen. Microb.*, 31, 1963, p. 125.
(6) A. TOMASZ et R. D. HOTCHKISS, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 51, 1964, p. 480.
(7) I. C. FELKNER et O. WYSS, *Bio. Bio. Res. Com.*, 16, 1964, p. 94.

(8) Milieu C : $(NH_4)_2SO_4$: $2,5.10^{-2}$M; K_2HPO_4 : 7.10^{-2}M; KH_2PO_4 : 3.10^{-2}M; $MgSO_4$ $7H_2O$: 5.10^{-4}M; $MnSO_4$, $4H_2O$: 10^{-5}M; $ZnSO_4$, $7H_2O$: 5.10^{-5}M; $Fe_2(SO_4)_3$: 5.10^{-5}M.

(Centre National de la Recherche scientifique et Service des Polyosides de l'Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.)

BIOPHYSIQUE QUANTIQUE. — *Sur les densités de spin dans les radicaux libres provenant de bases puriques et pyrimidiques par fixation d'un atome d'hydrogène* [1]. Note (*) de M. **Bernard Pullman** et Mme **Marie-José Mantione**, présentée par M. Louis de Broglie.

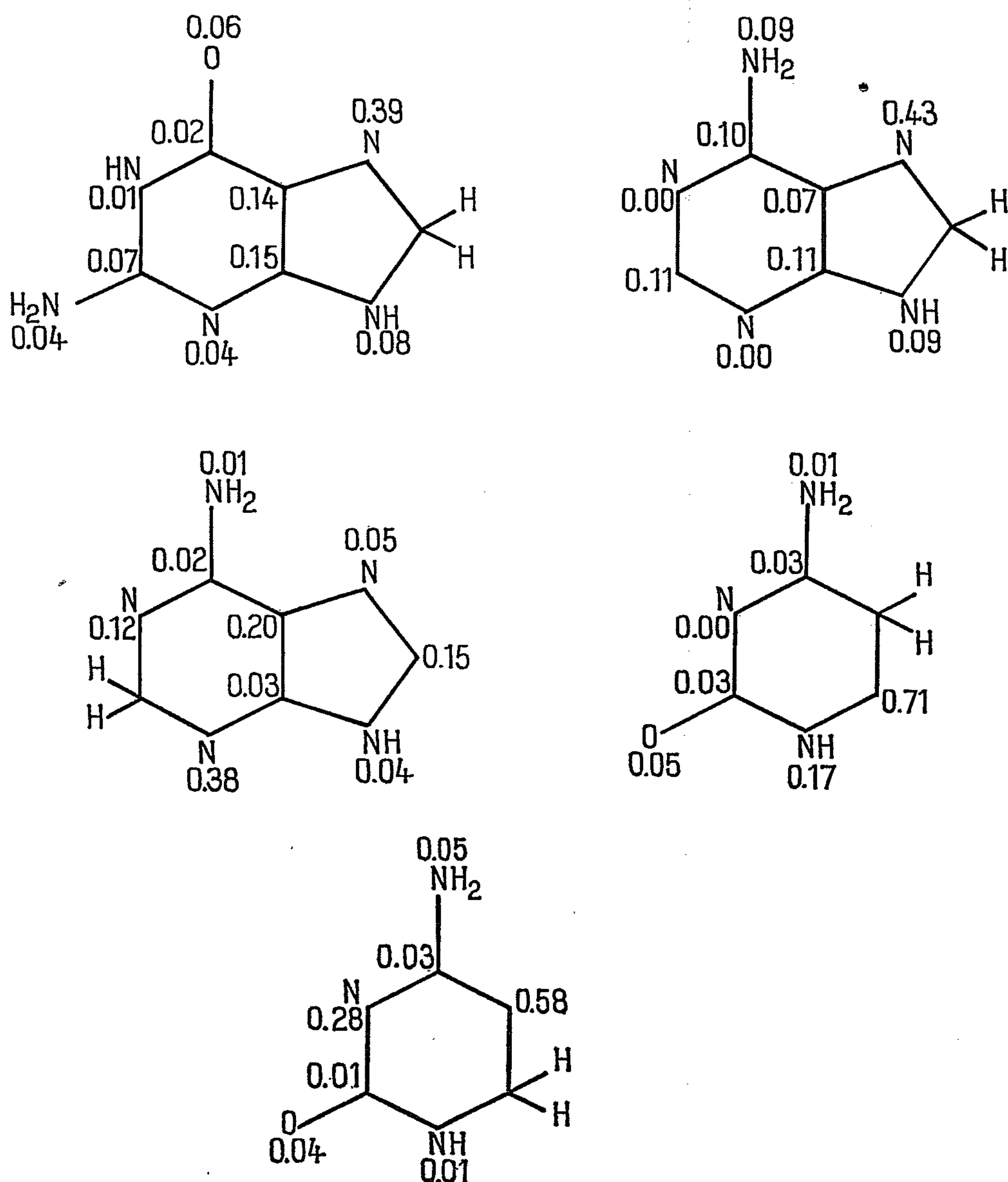
Il paraît établi maintenant que le radical libre obtenu à partir de la thymine lors de son irradiation par la lumière ultraviolette ou par des rayonnements ionisants comporte la fixation d'un atome d'hydrogène en C_6 de cette molécule, la formule conventionnelle localisant alors l'électron libre en C_5 [(2), (3), (4)]. Le signal de résonance électronique paramagnétique caractéristique d'un tel radical paraît également être observé lors de l'irradiation des acides nucléiques [(3), (5), (6), (7)].

Des calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires ont indiqué [8] qu'en réalité 0,72 électron célibataire devrait être concentré sur C_5 dans le radical libre précité, le reste de cet électron étant réparti sur l'ensemble de la périphérie moléculaire. Cette prédiction théorique vient de recevoir une confirmation expérimentale par Gordy et coll. [5] qui, par des mesures de résonance électronique paramagnétique, ont fixé à 0,70 la densité de spin sur C_5 du radical thymidylique.

Dans une réinterprétation des spectres de résonance électronique paramagnétique des autres bases des acides nucléiques irradiées, Gordy et ses collaborateurs [9] ont également postulé la formation de radicaux libres par fixation d'atomes d'hydrogène sur ces composés. L'évaluation de la répartition des densités de spin dans de tels radicaux à partir des données expérimentales disponibles paraissant difficile nous en avons effectué une prévision théorique par extension de nos calculs à ces composés. Les résultats sont présentés dans la figure 1. Le radical envisagé pour la guanine comporte l'addition de l'atome d'hydrogène sur C_8. Pour l'adénine deux radicaux sont *a priori* possibles correspondant à la fixation d'hydrogène sur C_8 ou sur C_2. Le premier de ces radicaux est nettement plus probable, la valence libre étant plus grande et l'énergie de polarisation radicalaire plus petite dans ce composé en C_8 qu'en C_2 (énergies égales respectivement à 2,25 β et 2,43 β). (La même raison plutôt que des facteurs stériques explique la fixation d'hydrogène en C_6 plutôt qu'en C_5 de la thymine) [10]. Pour la cytosine deux radicaux sont également possibles, correspondant à la fixation de l'hydrogène sur C_5 ou C_6. Dans ce cas, aussi, les valeurs des énergies de polarisation radicalaires égales à 2,47 β pour C_5 et 2,28 β pour C_6 suggèrent la formation préférentielle d'un produit d'addition en C_6.

On peut prévoir, d'après nos calculs, que dans les radicaux les plus probables provenant des purines, la plus grande densité de spin devrait se trouver sur N_7. Elle devrait toutefois être nettement inférieure à sa valeur

sur C_5 de la thymine. Dans les radicaux dérivés de la cytosine, la plus grande densité de spin devrait toujours se trouver sur le carbone de la liaison C_5-C_6 voisin du siège de la fixation de l'hydrogène et elle devrait être assez élevée.



Distribution de l'électron célibataire
dans les radicaux libres dérivés des purines et des pyrimidines par fixation d'hydrogène

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) Ce travail a été exécuté dans le cadre de la convention N° 61-FR-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie). Le Professeur Gordy nous a communiqué ses résultats expérimentaux avant leur publication.

([2]) H. Shields et W. Gordy, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 269.

([3]) R. Salovey, R. G. Shulman et W. M. Walsh Jr., *J. Chem. Phys.* 39, 1963, p. 839; J. Eisinger et R. G. Shulman, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 50, 1963, p. 694.

([4]) B. Pruden, W. Snipes et W. Gordy, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.* (sous presse).

([5]) P. S. Pershan, R. G. Shulman, B. J. Wyluda et J. Eisinger, *Physics*, 1, 1964, p. 163; *Science*, 148, 1965, p. 378.

([6]) A. Ehrenberg, L. Ehrenberg et G. Lofroth, *Nature*, 200, 1963, p. 376.

([7]) R. A. Patten et W. Gordy, *Nature*, 201, 1964, p. 361.

([8]) M. J. Mantione et B. Pullman, *Biochim. Biophys. Acta*, 91, 1964, p. 387.

([9]) W. Gordy, B. Pruden et W. Snipes, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.* 53, 1965, p. 751.

([10]) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley Interscience, New York, 1963.

(*Institut de Biologie Physico-chimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

VIROLOGIE. — *Cytoagglutination induite par l'adénovirus type* 5. Note (*) de Mlle **Martine Canivet**, MM. **Jorge Peries** et **Michel Boiron**, présentée par M. Léon Binet.

L'adénovirus type 5 détermine l'agglutination des cellules KB fraîchement trypsinées. Le facteur responsable de ce phénomène est soluble, thermorésistant et sensible à l'action de la trypsine. La cytoagglutination est inhibée spécifiquement par un immunsérum anti-adéno 5.

L'agglutination par certains virus des globules rouges de différentes espèces animales est un phénomène bien connu; certaines cellules bactériennes se sont également montrées agglutinables par des myxovirus (1). Mayyasi et ses collaborateurs ont étudié l'agglutination des cellules de la lignée L d'origine murine par le virus vaccinal (2).

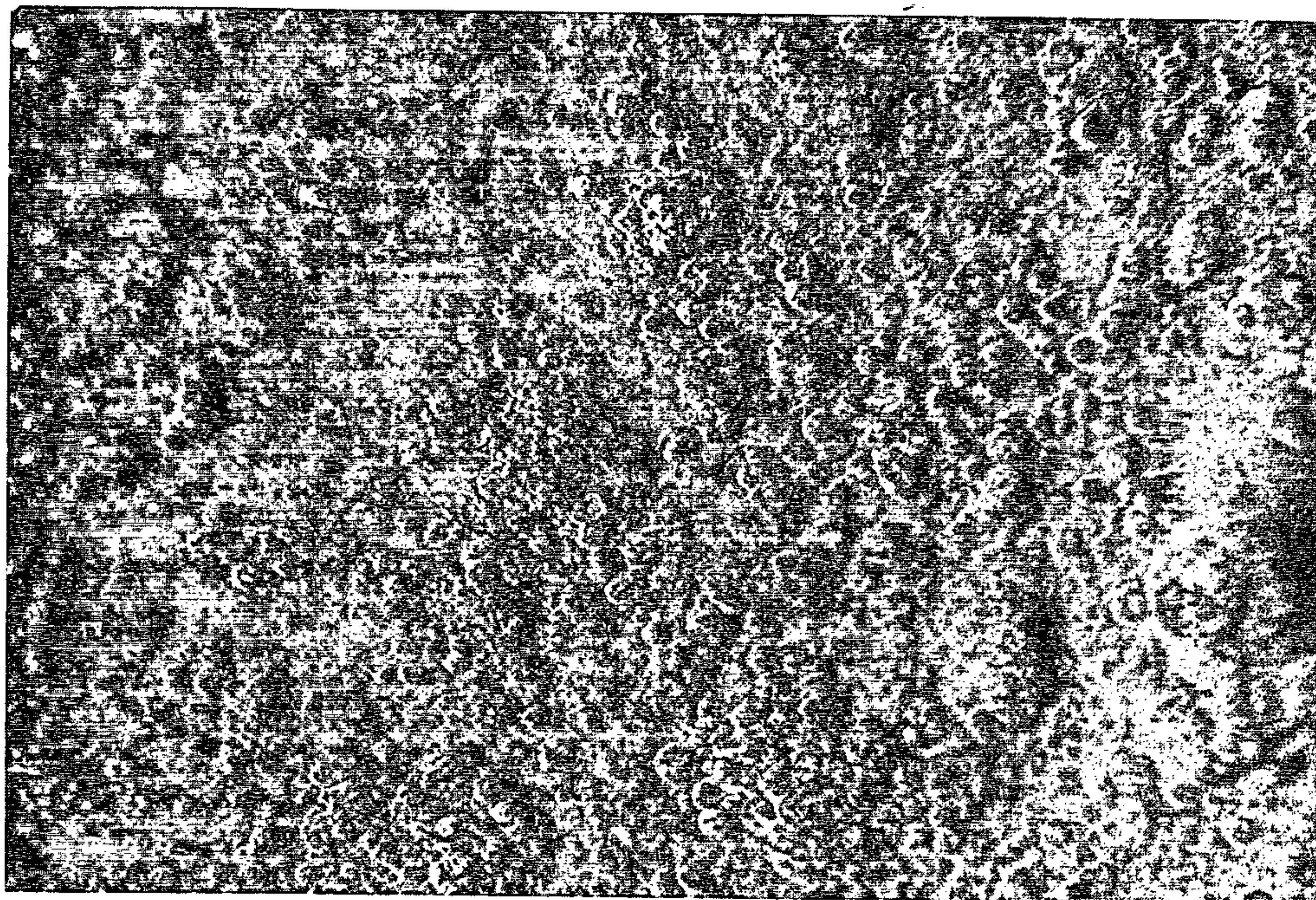


Fig. 1. — Cellules KB non inoculées, 24 h après la trypsination.

Les adénovirus agglutinent, selon leur type sérologique, les globules rouges de rat, de souris, de singe et les hématies humaines (3). L'adénovirus type 5 détermine une agglutination des globules rouges de rat (4). Nous avons pu vérifier que ce même virus agglutine également les cellules de la lignée KB.

Méthodes. — L'adénovirus 5, inoculé à une monocouche de cellules KB fixées sur le verre donne, dans un délai variable selon le titre viral de l'inoculum, un effet cytopathogène caractéristique. Nous avons pu observer que si l'on met en présence de fortes doses de virus et des cellules KB fraîchement trypsinées, en suspension et n'ayant pas eu encore le temps nécessaire pour coller au verre, il se produit à partir de la première heure

après l'inoculation une agglutination cellulaire. Cette agglutination apparaît de plus en plus nette en fonction du temps écoulé : facilement décelable à la 4e heure, elle devient évidente à la 24e heure (*fig.* 1 et 2).

Pour étudier ce phénomène, nous avons mis au point une technique de titration permettant une évaluation quantitative sur la base d'une lecture de la dilution finale du virus donnant une agglutination de 100 % des cellules utilisées.

L'adénovirus 5 utilisé (souche « Adenoid 75 », American Type Culture Collection) titrait environ 10^6 DECP 50/0,1 ml sur cellules KB.

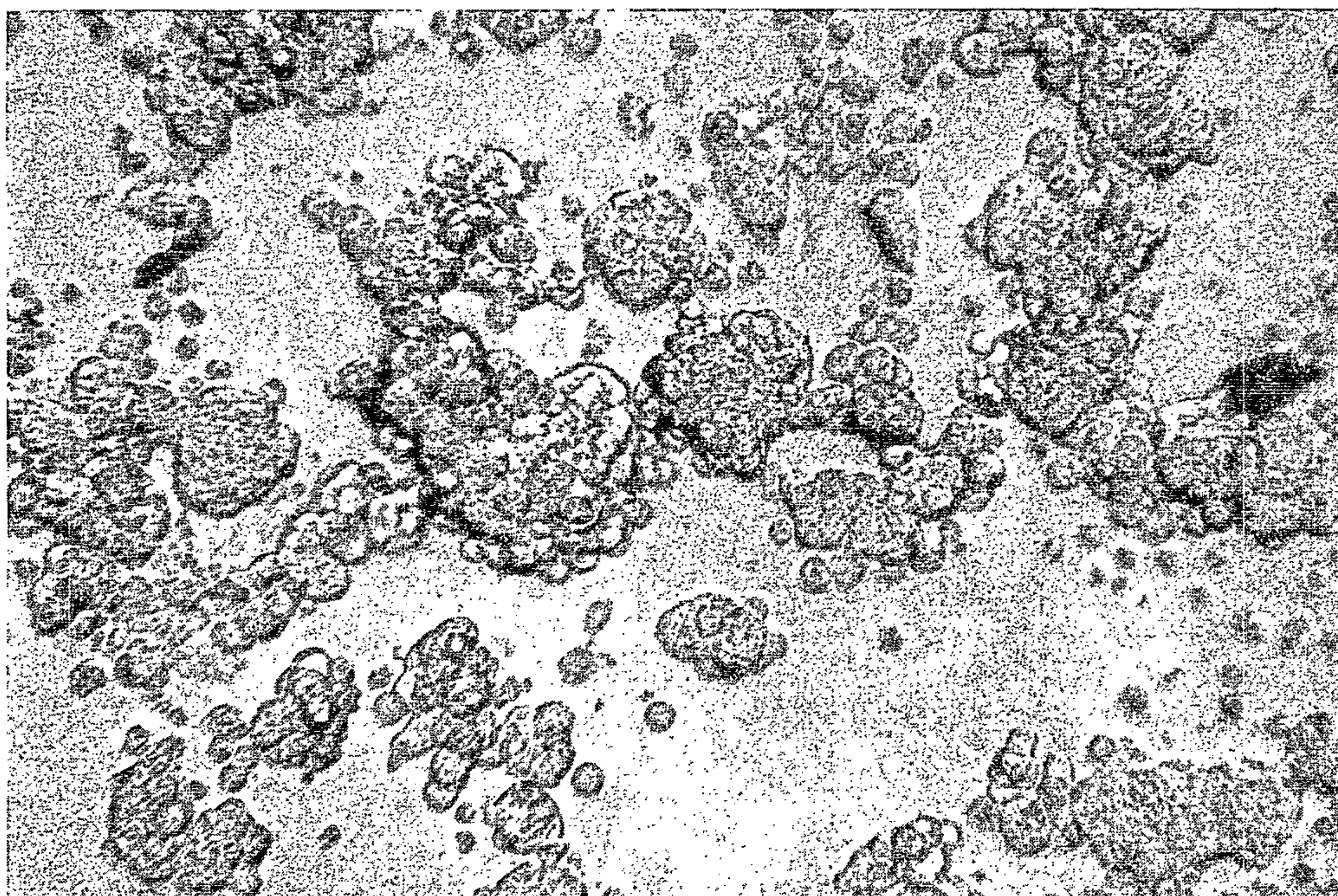


Fig. 2. — Agglutination des cellules KB, 24 h après la trypsination et l'inoculation avec l'adénovirus type 5.

Des dilutions à base 2 d'adénovirus, allant de 0 à 1/1024 ont été effectuées dans un milieu à l'hydrolysat de caséine additionné de 5 % de sérum de veau. A des tubes de Kahn contenant 0,5 ml d'une suspension de cellules KB (10^5 cellules environ) fraîchement trypsinées et placées dans le même milieu mais additionné de 15 % de sérum de veau, ont été ajoutés 0,5 ml de chaque dilution virale. La lecture du titrage est faite à la 24e heure.

Résultats. — Plusieurs paramètres de la réaction de cytoagglutination ont été étudiés : influence de la température, caractéristiques physiques et chimiques du facteur responsable, action de l'immunsérum spécifique.

a. Les résultats de l'influence de la température sur le déroulement de la réaction de cytoagglutination figurent dans le tableau I. On voit que la réaction se produit aussi bien à 37°C qu'à la température du laboratoire, mais que les titres sont beaucoup plus élevés à 37°C. Au contraire, à + 4°C, il n'existe aucune agglutination cellulaire.

TABLEAU I.

Influence de la température sur le déroulement de la cytoagglutination par l'adénovirus type 5.

Températures d'incubation (°C).	Titre cytoagglutinant.
+ 4	0
+ 22	1/2
+ 37	1/32

b. Nous avons déterminé certaines des caractéristiques physiques et chimiques du facteur responsable de la cytoagglutination. Ce facteur s'est avéré sensible à la trypsine en milieu alcalin ([5]) et insensible au periodate de potassium (tableau II).

TABLEAU II.

Influence de la trypsine et du periodate de potassium sur le pouvoir cytoagglutinant de l'adénovirus type 5.

Traitement subi par l'adénovirus type 5.	Titre cytoagglutinant.
Aucun	1/128
Trypsine (*)	0
Aucun	1/128
Periodate de potassium (**)	1/128

(*) Le virus a été incubé à parties égales avec de la trypsine à 0,25 % pendant 1 h à 37°C. L'action de l'enzyme a été arrêtée par l'addition d'une solution à 0,25 % de « soybean trypsin inhibitor ».

(**) Un mélange à parties égales d'adénovirus type 5 et de IOK M/90 a été incubé une nuit à + 4°C. L'action du IOK a été arrêtée par l'addition d'une solution de glycérine à 1 %.

L'étude du comportement du facteur cytoagglutinant à différentes températures montre sa thermostabilité. Il résiste au chauffage pendant 3 h à 37°C sans perte de titre; une diminution légère de titre s'observe après 1 h de chauffage à 50°C. Après 3 h à 60°C, le facteur n'est pas encore totalement détruit (tableau III). Il se conserve plusieurs jours à + 4°C sans modification du titre. Le pouvoir cytoagglutinant des extraits viraux est stable à des pH allant de 2 à 10 (tableau IV).

TABLEAU III.

Influence de la température sur le pouvoir cytoagglutinant de l'adénovirus type 5.

Temps d'incubation (minutes).	Titres cytoagglutinants obtenus après incubation préalable du virus à différentes températures.			
	+ 4°C.	+ 37°C.	+ 50°C	+ 60°C.
0	1/64	1/64	1/64	1/64
5	1/64	1/64	1/32	1/16
20	1/64	1/64	1/16	1/16
30	1/64	1/64	1/16	1/8
60	1/64	1/64	1/16	1/8
180	1/64	1/64	1/8	1/4

TABLEAU IV.

Influence du pH sur le pouvoir cytoagglutinant de l'adénovirus type 5.

pH des tampons utilisés (*).	Titre cytoagglutinant.	pH des tampons utilisés (*).	Titre cytoagglutinant.
2	1/8	7	1/16
3	1/8	8	1/16
4	1/8	9	1/32
5	1/8	10	1/8
6	1/8		

(*) La solution virale originale a été diluée au 1/2 dans des solutions tampons dont le pH varie de 2 à 10, et conservée pendant une nuit à + 4°C.

Après ultracentrifugation du matériel viral pendant 1 h à 100 000 g, le tiers supérieur du surnageant retient l'activité cytoagglutinante, qui semble donc liée à un facteur « soluble ». Cette caractéristique est confirmée par le fait qu'après filtration sur des filtres millipores de 50 mμ capables de retenir la totalité des particules virales infectieuses, les titres cytoagglutinants ne sont pas modifiés.

c. La formolisation des cellules KB pratiquée selon la technique de Fauconnier ([6]) bien qu'elle entraîne des modifications de la forme des cellules qui deviennent petites et arrondies, ne modifie pas leur sensibilité à l'action agglutinante du virus. Au contraire, dans certaines expériences, les titres semblent légèrement plus élevés.

d. La cytoagglutination par l'adénorivus 5 est inhibée par un antisérum spécifique titrant 1/640; elle n'est pas modifiée par des antisérums préparés contre d'autres types d'adénovirus (adénovirus type 7 et 12).

Le phénomène que nous venons de décrire constitue un nouveau marqueur pour l'adénovirus 5. Les caractéristiques du facteur responsable : sensibilité à la trypsine, solubilité, thermostabilité, suggèrent que des trois antigènes décrits par Pereira et Klemperer ([7]), celui dénommé par ces auteurs « antigène B », responsable de l'effet cytopathogène précoce et de l'agglutination directe des hématies de rats, semble être aussi le déterminant du phénomène que nous avons étudié. Le fait que les cellules KB formolées soient aussi sensibles à l'agglutination que celles fraîchement cellulaires constitue un fait nouveau concernant la nature des récepteurs cellulaires pour l'adénovirus 5.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) E. BERGER, *Path. Microbiol.* (Basel), 26, 1963, p. 712-716.
([2]) S. A. MAYYASI, D. M. SCHUURMANS et A. BROWN, *J. Immunol.*, 83, 1959, p. 411-417.
([3]) L. ROSEN, *Virology*, 5, 1958, p. 574-577.
([4]) H. G. PEREIRA et M. V. T. DE FIGUEIREDO, *Virology* 18, 1962, p. 1-8.
([5]) H. G. PEREIRA, *Virology*, 6, 1958, p. 601-611.
([6]) B. FAUCONNIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 777-780.
([7]) H. G. KLEMPERER et H. G. PEREIRA, *Virology*, 9, 1959, p. 536-545.

(Laboratoire d'Hématologie expérimentale,
Institut de Recherche sur les Leucémies,
Hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris, 10e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 MAI 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 12 octobre 1964 et enregistré sous le n° 14.715, est ouvert par M. le **PRÉSIDENT**. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Zoologie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Chimie et Industrie : *Conférence internationale des arts chimiques*, Paris 21 avril-2 mai 1965.

2° Conseil international des unions scientifiques : *Comité mondial de la recherche spatiale* (*COSPAR*) : 8e *Assemblée Générale*, Buenos Aires 10-21 mai 1965.

3° Wroclawskie Towarzystwo Naukowe : *Uprawa hydroponiczna roslin*, par ZOFIA GUMINSKA.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **EMMANUEL FAURÉ-FREMIET** signale la présence de M. **ZYGMUNT KRACZKIEWICZ**, Vice-Recteur de l'Université de Varsovie, Professeur titulaire de la chaire de Cytologie. M. le **PRÉSIDENT** lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

DÉSIGNATIONS.

M. **Georges Champetier** est désigné pour représenter l'Académie au **Symposium international de Chimie macromoléculaire** qui se tiendra à Prague, du 30 août au 4 septembre 1965.

M. **Henri Moureu** est désigné pour représenter l'Académie au **XVIe Congrès international d'Astronautique** qui aura lieu à Athènes, du 12 au 18 septembre 1965.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire, vacante au Bureau des longitudes par la mort de M. *Fernand Baldet*, pour la première ligne, M. *Jean-François Denisse* obtient 48 suffrages.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Delhaye* obtient 45 suffrages; M. *Paul Couderc* obtient 1 suffrage; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne .... M. **Jean-François Denisse**
En seconde ligne .... M. **Jean Delhaye**

DÉPLACEMENTS DE SÉANCES.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 9 juin au lieu du lundi 6.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 10 mai 1965.)

A la liste des délégués à l'Assemblée de l'Union internationale des Sciences physiologiques (*et non biologiques*), parue au n° 19, page 4879 (10 mai 1965), il y a lieu d'ajouter les noms de MM. **Michel Dussardier** et **André Hugelin**, entre ceux de MM. *Delost* et *Jost*.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sous-anneaux d'invariants d'anneaux de polynomes.*

Note (*) de Mlle **Marie-José Dumas**, présentée par M. René Garnier.

Opération des sous-groupes classiques de $\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q)$ dans $\mathbf{F}_q[X_1, \ldots, X_n]$. Détermination de leurs anneaux d'invariants et démonstration de certaines propriétés arithmétiques de ceux-ci.

1. Rappel des théorèmes de M. Samuel [1]. — Soit A un anneau de Krull, C(A) le groupe des classes de diviseurs de A, G un groupe fini d'automorphismes de A, $A' = A^G$ le sous-anneau des invariants et φ l'application : $C(A^G) \to C(A)$.

Théorème 1. — *Si* A *est divisoriellement non ramifié sur* A^G *alors* $\ker \varphi \simeq H_1(G, U)$, *où* U *désigne le groupe des unités de* A.

Cas particulier. — Si G opère trivialement sur U :

$$\ker \varphi \simeq \mathrm{Hom}(G, U).$$

Théorème 2. — *Si* $A = k[X_1, \ldots, X_n]$ *et si* G *est un sous-groupe fini de* $\mathrm{Sl}(n, k)$ *alors* A *est divisoriellement non ramifié sur* A^G *et*

$$\ker \varphi \simeq \mathrm{Hom}(G, k^*).$$

2. Détermination des anneaux d'invariants. — A. *Méthode générale.* — 1° Un calcul montre que les polynomes écrits sont invariants.

Si A' est l'anneau engendré par ces polynomes invariants, pour prouver que $A' = A^G$ est bien l'anneau d'invariants on montre sucessivement :

2° $[K : K'] \leq \mathrm{card}\, G$, où K' est l'anneau de fractions de A' et K celui de A (ceci prouve $K' = K^G$);

3° A est entier sur A' et A' est intégralement clos.

B. *Anneaux d'invariants de* $A = \mathbf{F}_q[X_1, \ldots, X_n]$ *pour les groupes d'automorphismes* $\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q)$ *et* $\mathrm{Sl}(n, \mathbf{F}_q)$. — Les anneaux d'invariants obtenus sont des anneaux de polynomes.

On procède par récurrence sur le nombre d'indéterminées X_i de l'anneau A.

Tout d'abord, pour $A = \mathbf{F}_q[X_1, X_2]$, on obtient les anneaux d'invariants suivants :

$$\text{pour } \mathrm{Gl}(2, \mathbf{F}_q) : \quad A' = \mathbf{F}_q[(I_1^{(2)})^{q-1}, I_2^{(2)}];$$
$$\text{pour } \mathrm{Sl}(2, \mathbf{F}_q) : \quad A'' = \mathbf{F}_q[I_1^{(2)}, I_2^{(2)}];$$

où

$$I_1^{(2)} = X_1^q X_2 - X_2^q X_1,$$
$$I_2^{(2)} = \frac{X_1^{q^2} X_2 - X_2^{q^2} X_1}{X_1^q X_2 - X_2^q X_1}.$$

Ensuite, si $I_j^{(n-1)}$ désigne un polynome invariant au déterminant près [i. e. si $\sigma \in \mathrm{Gl}(n-1, \mathbf{F}_q)$ $\sigma(I_j^{(n-1)}) = I_j^{(n-1)}$ $\det\sigma$], les polynomes suivants sont invariants au déterminant près, par toute transformation de $\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q)$:

n pair :

$$(1)\quad I_j^{(n)} = \sum_{t=1}^{n} (-1)^{t-1} X_t^{q^r} I_j^{(n-1)}(X_{t+1}, X_{t+2}, \ldots, X_n, X_1, \ldots, X_{t-1}), \qquad \text{avec } r \geqq n-1;$$

n impair :

$$(2)\quad I_j^{(n)} = \sum_{t=1}^{n} X_t^{q^r} I_j^{(n-1)}(X_{t+1}, X_{t+2}, \ldots, X_n, X_1, \ldots, X_{t-1}), \qquad \text{avec } r \geqq n-1.$$

On regarde alors le cas de trois indéterminées et l'on considère les polynomes invariants au déterminant près suivants :

$$I_1^{(3)} = X_1^{q^2}(X_2^q X_3 - X_3^q X_2) + X_2^{q^2}(X_3^q X_1 - X_1^q X_3) + X_3^{q^2}(X_1^q X_2 - X_2^q X_1),$$
$$I_2^{(3)} = X_1^{q^3}(X_2^{q^2} X_3 - X_3^{q^2} X_2) + X_2^{q^3}(X_3^{q^2} X_1 - X_1^{q^2} X_3) + X_3^{q^3}(X_1^{q^2} X_2 - X_2^{q^2} X_1),$$
$$I_3^{(3)} = X_1^{q^3}(X_2^q X_3 - X_3^q X_2) + X_2^{q^3}(X_3^q X_1 - X_1^q X_3) + X_3^{q^3}(X_1^q X_2 - X_2^q X_1);$$

$I_2^{(3)}$ et $I_3^{(3)}$ sont divisibles par $I_1^{(3)}$.

L'anneau des invariants pour $\mathrm{Gl}(3, \mathbf{F}_q)$ est

$$A' = \mathbf{F}_q\left[(I_1^{(3)})^{q-1}, \frac{I_2^{(3)}}{I_1^{(3)}}, \frac{I_3^{(3)}}{I_1^{(3)}}\right]$$

et celui pour $\mathrm{Sl}(3, \mathbf{F}_q)$:

$$A'' = \mathbf{F}_q\left[I_1^{(3)}, \frac{I_2^{(3)}}{I_1^{(3)}}, \frac{I_3^{(3)}}{I_1^{(3)}}\right].$$

On remarque que $I_1^{(3)}$ et $I_2^{(3)}$ sont obtenus à partir de $I_1^{(2)}$ et $I_2^{(2)}$, par la formule (2) où $r = 2$ et 3 respectivement et que $I_3^{(3)}$ est obtenu à partir de $I_1^{(2)}$ par la formule (2) également, mais avec $r = 3$.

Supposons donc que l'anneau des invariants pour $\mathrm{Gl}(n-1, \mathbf{F}_q)$ soit

$$A' = \mathbf{F}_q\left[(I_1^{(n-1)})^{q-1}, \frac{I_2^{(n-1)}}{I_1^{(n-1)}}, \ldots, \frac{I_{n-1}^{(n-1)}}{I_1^{(n-1)}}\right]$$

et pour $\mathrm{Sl}(n-1, \mathbf{F}_q)$:

$$A'' = \mathbf{F}_q\left[I_1^{(n-1)}, \frac{I_2^{(n-1)}}{I_1^{(n-1)}}, \ldots, \frac{I_{n-1}^{(n-1)}}{I_1^{(n-1)}}\right].$$

On démontre alors que l'anneau des invariants pour $\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q)$ est obtenu à partir des $I_j^{(n)}$ $(1 \leqq j \leqq n)$, où les $I_j^{(n)}$ sont eux-mêmes obtenus à partir des $I_j^{(n-1)}$ de la façon suivante :

$I_1^{(n)}$ est obtenu par les formules (1) ou (2) suivant la parité de n, à partir de $I_1^{(n-1)}$ et de $r = n-1$;

$I_j^{(n)}$ $(1 < j \leqq n-1)$ est obtenu de la même façon à partir des $I_j^{(n-1)}$ respectivement et de $r = n$;

$I_n^{(n)}$ est obtenu à partir de $I_1^{(n-1)}$ et pour $r = n$.

Donc, l'anneau des invariants pour $\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q)$ est

$$A' = \mathbf{F}_q\left[(I_1^{(n)})^{q-1}, \frac{I_2^{(n)}}{I_1^{(n)}}, \ldots, \frac{I_n^{(n)}}{I_1^{(n)}}\right]$$

et pour $\mathrm{Sl}(n, \mathbf{F}_q)$:

$$A'' = \mathbf{F}_q\left[I_1^{(n)}, \frac{I_2^{(n)}}{I_1^{(n)}}, \ldots, \frac{I_n^{(n)}}{I_1^{(n)}} \right].$$

Interprétation des théorèmes 1 *et* 2. — Or

$$C(A) = 0 \quad \text{car A est factoriel}$$

et

$$C(A') = 0 \quad \text{car A' est factoriel.}$$

Or

$$\mathrm{Hom}(\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q), \mathbf{F}_q^*) \neq 0;$$

en effet, si $\sigma \in \mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q)$ on a l'homomorphisme : $\sigma \rightsquigarrow \det \sigma$. ker φ n'est pas isomorphe à $\mathrm{Hom}(\mathrm{Gl}(n, \mathbf{F}_q), \mathbf{F}_q^*)$.

Ceci est dû à la ramification divisorielle. On a

$$C(A'') = 0 \qquad (A'' \text{ factoriel})$$

d'après le théorème 2, d'où

$$\mathrm{Hom}(\mathrm{Sl}(n, \mathbf{F}_q), \mathbf{F}_q^*) = 0.$$

C. *Anneau d'invariants du groupe unipotent* $\mathfrak{U}_n(\mathbf{F}_q)$. — $\mathfrak{U}_n(\mathbf{F}_q)$ est formé des matrices triangulaires supérieures. On emploie une méthode de récurrence.

L'anneau des invariants pour $\mathfrak{U}_2(\mathbf{F}_q)$ est

$$A' = \mathbf{F}_q[X_2, X_1^q - X_1 X_2^{q-1}].$$

Si l'on pose $A(X_i, X_j) = X_i^q - X_j^{q-1} X_i$, on démontre que l'anneau des invariants de $\mathfrak{U}_3(\mathbf{F}_q)$ est

$$A' = \mathbf{F}_q[I_1^{(3)}, I_2^{(3)}, I_3^{(3)}],$$

où

$$I_1^{(3)} = X_3,$$
$$I_2^{(3)} = A(X_2, X_3),$$
$$I_3^{(3)} = I_2^{(3)}(A(X_1, X_3), A(X_2, X_3)).$$

En supposant donc connu l'anneau d'invariants pour $\mathfrak{U}_{n-1}(\mathbf{F}_q)$, soit

$$A' = \mathbf{F}_q[I_1^{(n-1)}, \ldots, I_{n-1}^{(n-1)}],$$

où $I_j^{(n-1)}$ est un polynome à j variables, $X_{n-j}, \ldots, X_{n-1}$, on montre que l'anneau d'invariants pour $\mathfrak{U}_n(\mathbf{F}_q)$ est un anneau de polynomes engendré par

$$I_1^{(n)} = X_n,$$
$$I_2^{(n)} = I_2^{(n-1)}(X_{n-1}, X_n),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$I_j^{(n)} = I_j^{(n-1)}(X_{n-j+1}, \ldots, X_n),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$I_{n-1}^{(n)} = I_{n-1}^{(n-1)}(X_2, X_3, \ldots, X_n),$$
$$I_n^{(n)} = I_{n-1}^{(n-1)}(A(X_1, X_n), A(X_2, X_n), \ldots, A(X_{n-1}, X_n)).$$

Interprétation des théorèmes 1 *et* 2. — Ici A′ est un anneau de polynomes, d'où $C(A') = 0$; or $C(A) = 0$, d'où $\ker\varphi = 0$. Comme $\mathfrak{U}_n(\mathbf{F}_q)$ est un sous-groupe fini de $Sl(n, \mathbf{F}_q)$, d'après le théorème 2,

$$\ker\varphi \simeq \mathrm{Hom}(\mathfrak{U}_n(\mathbf{F}_q), \mathbf{F}_q^*),$$

par suite :

$$\mathrm{Hom}(\mathfrak{U}_n(\mathbf{F}_q), \mathbf{F}_q^*) = 0,$$

D. *Anneaux d'invariants du groupe orthogonal* $O_F(2, \mathbf{F}_q)$ *et du spécial orthogonal* $SO_F(2, \mathbf{F}_q)$ *par rapport à la forme quadratique* F. — α. *Transformations orthogonales associées à* $F = X_1X_2$: Dans ce cas particulier seulement, on détermine directement les anneaux d'invariants, en cherchant les polynomes invariants.

Pour $O_F(2, \mathbf{F}_q)$, on obtient

$$A' = \mathbf{F}_q[X_1X_2, X_1^{q-1} + X_2^{q-1}]$$

et pour $SO_F(2, \mathbf{F}_q)$,

$$A'' = \mathbf{F}_q[X_1X_2, X_1^{q-1}, X_2^{q-1}].$$

Remarque 1 : $C(A') = 0$ (A′ est factoriel). Pour A″, on sait que

$$\ker\varphi = C(A'') \simeq \mathrm{Hom}(SO_F(2, \mathbf{F}_q), \mathbf{F}_q^*);$$

or les éléments de $SO_F(2, \mathbf{F}_q)$ sont de la forme

$$\sigma_\lambda = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix},$$

par suite : $SO_F(2, \mathbf{F}_q)$ est isomorphe à $\mathbf{F}_q^*$, par suite : $C(A'') \simeq \mathrm{Hom}(F_q^*, F_q^*)$, groupe cyclique d'ordre $q - 1$.

β. *Transformations orthogonales associées à* $F = \alpha X_1^2 + \beta X_2^2$ *avec* $-\beta/\alpha$ *non carré dans* $\mathbf{F}_q$: on trouve pour $O_F(2, \mathbf{F}_q)$:

$$A' = \mathbf{F}_q[\alpha X_1^2 + \beta X_2^2, \alpha X_1^{q+1} + \beta X_2^{q+1}]$$

et pour $SO_F(2, \mathbf{F}_q)$:

$$A'' = \mathbf{F}_q[\alpha X_1^2 + \beta X_2^2, \alpha X_1^{q+1} + \beta X_1^{q+1}, X_1^q X_2 - X_2^q X_1].$$

Remarque 2. — On a $C(A') = 0$, car A′ est un anneau de polynomes. Pour A″, en appliquant le théorème 2, et comme $SO_F(2, \mathbf{F}_q)$ est isomorphe à $\mathbf{Z}/(q+1)$ et $\mathbf{F}_q^*$ isomorphe à $\mathbf{Z}/(q-1)$, on trouve

$$C(A'') \simeq \mathrm{Hom}\left(\frac{\mathbf{Z}}{q+1}, \frac{\mathbf{Z}}{q-1}\right) = \frac{\mathbf{Z}}{\text{p.g.c.d.}(q+1, q-1)} = \frac{\mathbf{Z}}{2}.$$

(*) Séance du 17 mai 1965.

(¹) *Classes de diviseurs et dérivées logarithmiques* (*Topology*, 3, 1964, p. 81-96) et *Lectures in commutative algebra* [polycopié, Brandeis University, Waltham (Mass.), U. S. A., 1965].

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e, et 8, *rue Auguste-Simon, Maisons-Alfort, Seine.*)

TOPOLOGIE. — *Sur le choix d'une base continue du dual d'un espace vectoriel topologique.* Note (*) de Mlle **Luce Gouyon**, présentée par M. Paul Montel.

Dans certains cas les formes coordonnées, correspondant à une base algébrique, déterminée, d'un espace vectoriel topologique sur un corps valué constituent une base continue de son dual.

1. Rappels. — Soit $(x_i)_{i\in I}$ une partie de G, groupe additif commutatif muni d'une topologie séparée de groupe topologique. Soit $\mathcal{F}(I)$ l'ensemble des parties finies de I. A tout $J \in \mathcal{F}(I)$ on associe l'ensemble M_J des sommes partielles $\sum_{j\in J} x_j + \sum_{j'\in J'} x_{j'}$, où $J' \in \mathcal{F}(I - J)$, en convenant de poser $\sum_{j\in\emptyset} x_j = 0$. Si le filtre de base $(M_J)_{J\in\mathcal{F}(I)}$ converge vers un point x de G, on dit que x est somme topologique des x_i, et l'on écrit $x = \sum_i x_i$.

E représentant un espace vectoriel topologique séparé sur un corps K, on dit qu'un sous-ensemble $(x_i)_{i\in I}$ de E est une base continue de cet espace si :

1° tout $x \in E$ est d'une façon, et d'une seule, une somme topologique $\sum_i \lambda_i x_i$ (où $\lambda_i \in K$);

2° pour tout $i \in I$, l'application linéaire $x \to \lambda_i$ est continue.

2. Notations. — Soient E un espace vectoriel sur un corps K valué, non discret; $(x_i)_{i\in I}$ une base algébrique de E; $(u_i)_{i\in I}$ la famille des formes coordonnées correspondante; $\mathcal{C}$ l'ensemble des topologies sur E, compatibles avec sa structure d'espace vectoriel, et pour lesquelles chaque application u_i est continue ([1]).

Pour tout $T \in \mathcal{C}$, on désigne par E'_T le dual topologique de E, muni de la topologie T; par S(T) un ensemble de parties de E satisfaisant à :

α. tout élément B de S(T) est borné pour T, et contenu dans un sous-espace vectoriel de E de dimension finie;

β. pour tout $i \in I$, il existe $B \in S(T)$ tel que $x_i \in B$.

3. Énoncé des résultats.

Théorème 1. — *La famille $(u_i)_{i\in I}$ est une base continue de E'_T pour toute* S(T)-*topologie telle que* $T \in \mathcal{C}$.

Théorème 2. — *La famille $(u_i)_{i\in I}$ n'est pas nécessairement une base continue, pour une topologie strictement plus fine qu'une* S(T)-*topologie.*

4. Démonstration du théorème 1. — u étant un élément quelconque de E'_T, on pose $u x_i = \lambda_i$.

1° Au sens de la somme topologique pour une S(T)-topologie telle que $T \in \mathcal{C}$, on a $u = \sum_i \lambda_i u_i$. En effet, pour tous $B \in S(T)$ et $\varepsilon > 0$,

désignons par $T(B, \varepsilon)$ l'ensemble des $\varphi \in E'_T$ tels que $|\varphi(x)| < \varepsilon$ pour tout $x \in B$. Soit alors M_J, pour $J \in \mathcal{F}(I)$, l'ensemble des sommes

$$\sum_{j \in J} \lambda_j u_j + \sum_{j' \in J'} \lambda_{j'} u_{j'}, \quad \text{où} \quad J' \in \mathcal{F}(I - J).$$

D'après α, quel que soit $T(B, \varepsilon)$, il existe $J(B) \in \mathcal{F}(I)$, tel que B soit inclus dans le sous-espace vectoriel de E, engendré par $(x_j)_{j \in J(B)}$; on a alors

$$M_{J(B)} \subset u + T(B, \varepsilon).$$

Donc le filtre de base $(M_J)_{J \in \mathcal{F}(I)}$ converge vers u.

2° Cette décomposition est unique. Soit, en effet, $(\mu_i)_{i \in I}$ une famille d'éléments de K, distincte de $(\lambda_i)_{i \in I}$: il existe $k \in I$ tel que $|\lambda_k - \mu_k| = \alpha > 0$. Soient M'_J les sommes analogues aux M_J pour cette nouvelle famille de coefficients. D'après β, il existe $B(k) \in S(T)$, tel que $x_k \in B(k)$. Alors aucun des M'_J n'est contenu dans $u + T(B(k), \alpha)$: le filtre de base $(M'_J)_{J \in \mathcal{F}(I)}$ ne converge donc pas vers u.

3° Pour tout $i \in I$, l'application $u \to \lambda_i$ est continue. Car toujours d'après β, il existe $B(i) \in S(T)$, tel que $x_i \in B(i)$: alors pour tout $\varepsilon > 0$, $u \in T(B(i), \varepsilon)$ implique $|\lambda_i| < \varepsilon$.

5. Démonstration du théorème 2. — Soit maintenant $E = R[x]$ considéré comme espace vectoriel sur R. L'application de E dans R_+ qui, à un élément

$$p = a_0 + a_1 x + \ldots + a_n x^n \quad \text{de E}$$

fait correspondre l'élément $|a_0| + \ldots + |a_n|$, est une norme sur E. T désignera la topologie sur E associée à cette norme. Si l'on pose

$$p_n(x) = x^n, \quad \forall n \in N,$$

l'ensemble $A = (p_n)_{n \in N}$ est une base algébrique de E, et est contenue dans la sphère de rayon unité. Les formes coordonnées u_n, correspondant à cette base, sont des éléments de E'_T.

Les formes coordonnées $(u_n)_{n \in N}$ ne forment cependant pas une base continue de E'_T, muni de la topologie T' de la convergence uniforme sur toutes les parties bornées de E. Considérons en effet l'élément u de E'_T défini par

$$u(p) = p(1), \quad \forall p \in E.$$

La topologie T' sur E'_T étant plus fine que toute S(T)-topologie, si les u_n étaient une base continue de cet espace muni de T', u serait la somme topologique $\sum_n u_n$, ce qui signifierait que la base de filtre $\mathcal{M}$, formée comme précédemment à l'aide des sommes partielles des u_n, convergerait vers u. Cette dernière affirmation est fausse : en effet, aucun élément de $\mathcal{M}$ n'est contenu dans le voisinage $u + T(A, 1/2)$ de u.

6. Remarque. — Ces résultats subsistent si E est un espace vectoriel sur un corps K valué discret, moyennant une nouvelle définition de S(T) : ce sera cette fois un ensemble de parties de E, contenues dans des sous-espaces vectoriels de E de dimension finie, et vérifiant la condition β.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(¹) Cette dernière condition entraîne qu'un élément quelconque de $\mathcal{A}$ est une topologie séparée sur E. Par contre, une topologie séparée sur E n'est pas en général un élément de $\mathcal{A}$, comme le montre l'exemple de l'espace vectoriel L^p ($0 < p < 1$) muni de la topologie habituelle. Toute forme linéaire continue sur L^p est en effet identiquement nulle. W. Robertson, *Contributions to the general theory of linear topological spaces* (*Thèse*, Cambridge, 1954).

(66, *allée de Barcelone, Toulouse, Haute-Garonne.*)

TOPOLOGIE DIFFÉRENTIELLE. — *Formes canoniques des singularités d'une application différentiable.* Note (*) de M. **Bernard Morin**, transmise par M. Henri Cartan.

1. Énoncé du résultat. — Soient V et W deux variétés différentiables (de classe C^∞) de dimension n et p. On notera $\mathcal{H}_v(V)$ l'anneau des germes de fonctions différentiables sur V au point $v \in V$.

Dans [1] M. Boardman définit une partition de la variété $J^{r+1}(V, W)$ des $(r+1)$-jets d'applications différentiables de V dans W en sous-ensembles $\Sigma_\omega(V, W)$ (où ω parcourt l'ensemble des applications décroissantes de $[1, r+1]$ dans $[0, n]$). Il montre que les Σ_ω sont des sous-variétés. Soit r un entier ≥ 1 fixé une fois pour toutes et soit ω_r l'application $[1, r+1] \to [0, n]$ définie par $\omega_r(i) = 1$ pour $i \leq r$, $\omega_r(r+1) = 0$. On note simplement Σ la sous-variété Σ_{ω_r}; pour que Σ soit non vide, il faut et il suffit que $p \geq n$; alors Σ est de codimension $r(p-n+1)$ dans $J^{r+1}(V, W)$.

Le théorème démontré ici généralise un résultat de [3] concernant le cas où $n = p = 2$, $r \leq 2$:

Théorème. — *Soient* V *et* W *des variétés différentiables de dimensions n et p respectivement ($p \geq n$); soit $f : V \to W$ une application différentiable définie au voisinage de $v \in V$; on pose $f(v) = w$. Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

(α) *Le jet $h = J_v^{r+1}(f)$ de f en v appartient à Σ et l'application $J^{r+1}(f)$: $V \to J^{r+1}(V, W)$ est transversale à Σ en h.*

(β) *Il existe un système de coordonnées $(t_1, \ldots, t_{n-1}, x)$ sur V au voisinage de v, nulles en v, et un système de coordonnées $(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_1, \ldots, z_q)$ $(q = p-n+1)$ sur W au voisinage de w, nulles en w, telles que*

$$(\star) \qquad \begin{cases} y_j \circ f = t_j & (1 \leq j \leq n-1), \\ z_i \circ f = \displaystyle\sum_{k=1}^{r} t_{(i-1)r+k} \cdot x^k & (1 \leq i \leq q-1), \\ z_q \circ f = \displaystyle\sum_{k=1}^{r-1} t_{(q-1)r+k} \cdot x^k + x^{r+1}. \end{cases}$$

Remarque. — Puisque la sous-variété Σ est de codimension rq, la condition (α) implique $n \geq rq$.

2. Système de coordonnées adaptées. — Soit f un germe (en $v \in V$) d'application C^∞ d'une variété V de dimension n dans une variété W de dimension p (p, n entiers quelconques), et soit s le rang de f. Il existe, dans W, au voisinage de $w = f(v)$, un système de coordonnées $(y_1, \ldots, y_s, z_1, \ldots, z_q)$ $(q + s = p)$, nulles en w, telles que les fonctions

$t_j = y_j \circ f\,(1 \leqq j \leqq s)$ fassent partie d'un système de coordonnées $(t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s})$ dans V, nulles en v. On dit que $(t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s})$ et $(y_1, \ldots, y_s, z_1, \ldots, z_q)$ forment un *système de coordonnées adaptées si* en outre les différentielles dz_i s'annulent sur l'image de l'application linéaire tangente à f au point v. Un tel système existe toujours. Dans un tel système on a

$$y_j \circ f = t_j \quad (1 \leqq j \leqq s) \qquad \text{et} \qquad z_i \circ f = \varphi_i(t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s}) \quad (1 \leqq i \leqq q),$$

où les φ_i sont des fonctions de n variables, nulles à l'origine ainsi que leurs différentielles.

Tout passage d'un système de coordonnées adaptées à un autre peut s'effectuer en trois étapes :

a. on remplace les z_i par des fonctions ζ_i des coordonnées z_i et y_j, nulles à l'origine, et telles que

$$\frac{\partial(\zeta_1, \ldots, \zeta_q)}{\partial(z_1, \ldots, z_q)} \neq 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial \zeta_i}{\partial y_j} = 0$$

à l'origine;

b. on remplace les x_l par des fonctions ξ_l des coordonnées $t_1, \ldots, t_s$, $x_1, \ldots, x_{n-s}$, nulles à l'origine, et telles que $\partial(\xi_1, \ldots, \xi_{n-s})/\partial(x_1, \ldots, x_{n-s}) \neq 0$ à l'origine;

c. on remplace les y_j par des fonctions η_j des coordonnées z_i et y_j, nulles à l'origine, telles que $\partial(\eta_1, \ldots, \eta_s)/\partial(y_1, \ldots, y_s) \neq 0$ à l'origine, et l'on remplace $t_j = y_j \circ f$ par $\tau_j = \eta_j(t_1, \ldots, t_s, \varphi_1(t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s}), \ldots, \varphi_q(\ldots))$.

3. Caractérisation des points de Σ.

Lemme. — *On suppose $p \geqq n$; soit $f : \mathrm{V} \to \mathrm{W}$ une application C^∞ définie au voisinage de v, et de rang $n-1$ en v. Pour que $h \in \mathrm{J}_v^{r+1}(f)$ soit dans Σ, il faut et il suffit qu'il existe un système de coordonnées adaptées* (*on note alors x l'unique coordonnée x_1, puisque $n - s = 1$*) *tel que :*

(i) $(\partial^k/\partial x^k)\,\varphi_i(0) = 0\,(1 \leqq i \leqq q,\ 1 \leqq k \leqq r)$;

(ii) *il existe $i_0 \in [1, q]$ tel que* $(\partial^{r+1}/\partial x^{r+1})\,\varphi_{i_0}(0) \neq 0$.

Alors tout système de coordonnées adaptées possède ces propriétés. En outre, la transversalité de l'application $\mathrm{J}^{r+1}(f)$ à Σ en h est équivalente à la condition :

(iii) *Il existe un système de coordonnées adaptées tel que l'application*

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\varphi_1, \ldots, \frac{\partial}{\partial x}\varphi_q, \frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi_1, \ldots, \frac{\partial^r}{\partial x^r}\varphi_q\right) : \mathbf{R}^n \to \mathbf{R}^{rq}$$

soit de rang rq à l'origine. Et alors cette propriété a lieu pour tout système de coordonnées adaptées, et ne dépend que du jet h.

4. Démonstration du théorème. — D'après le lemme, (β) entraîne (α). Pour montrer que (α) entraîne (β), choisissons arbitrairement un système

de coordonnées adaptées $(t_1, \ldots, t_{n-1}, x)$ et $(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_1, \ldots, z_q)$. On va le modifier en plusieurs étapes :

1° On remplace z_i par $z_i + \lambda_i z_{i_0}$ (pour tout $i \neq i_0$), les $\lambda_i \in \mathbf{R}$ étant choisis de façon que

$$\text{(ii')} \qquad \frac{\partial^{r+1}}{\partial x^{r+1}} \varphi_i(0) \neq 0 \quad \text{quel que soit } i \in [1, q];$$

c'est un changement de coordonnées du type (a).

Alors le quotient de $\mathcal{H}_v(V)$ par l'idéal $\mathcal{J}_i$ engendré par les fonctions $t_1, \ldots, t_{n-1}$ et φ_i, s'identifie à $\mathbf{R}[\xi]/\{\xi^{r+1}\}$ quel que soit $i \in [1, q]$, au moyen d'un isomorphisme qui applique le représentant de x dans $\mathcal{H}_v(V)/\mathcal{J}_i$ sur ξ. Désignons par $\mathcal{H}_i$ la sous-algèbre unitaire de $\mathcal{H}_v(V)$ engendrée par $t_1, \ldots, t_{n-1}$ et φ_i. Le théorème de Weierstrass-Malgrange [théroème 2, ([2]), exp. 11, p. 6] affirme que $\mathcal{H}_v(V)$ est engendré comme $\mathcal{H}_i$-module par les éléments $1, x, \ldots, x^r$. Il existe donc sur $\mathbf{R}^n$ des fonctions différentiables β_i et $\alpha_{i,k}$ telles que

$$(1) \quad \beta_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, x)) = \sum_{k=1}^{r} \alpha_{i,k}(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(\ldots))\, x^k + x^{r+1}.$$

On voit immédiatement que les β_i sont nulles à l'origine. En dérivant k fois par rapport à x $(1 \leq k \leq r)$ on voit, compte tenu de (i) et de (ii'), que les $\alpha_{i,k}$ sont nulles à l'origine. En dérivant $r+1$ fois par rapport à x, on voit en outre que

$$\frac{\partial^{r+1}}{\partial x^{r+1}} \beta_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, x)) = 1$$

à l'origine, et par conséquent $(\partial/\partial z_i)\, \beta_i(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_i) \neq 0$ à l'origine. Enfin, les $(\partial/\partial t_j)\, \beta_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(\ldots))$ et par conséquent les $(\partial/\partial y_i)$ $\beta_i(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_i)$ sont nulles à l'origine.

Ceci montre que, si l'on remplace les z_i par

$$\zeta_i(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_i) = \beta_i(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_i),$$

on définit un changement de coordonnées du type (a). Les fonctions φ_i qui expriment f dans ce nouveau système, vérifient des relations de la forme

$$(2) \quad \varphi_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, x) = \sum_{k=1}^{r} \delta_{i,k}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(\ldots))\, x^k + x^{r+1} \qquad (1 \leq i \leq q),$$

avec $\delta_{i,k}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(\ldots)) = \alpha_{i,k}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \gamma_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i))$, où $\gamma_i(y_1, \ldots, y_{n-1}, \zeta_i(\ldots))$ est la fonction qui exprime l'ancienne coordonnée z_i dans le nouveau système.

On désigne maintenant par z_i les nouvelles coordonnées définies sur W par les fonctions ζ_i et l'on substitue à ces z_i les expressions $z_i - z_q$ (pour $1 \leqq i \leqq q-1$), ce qui définit encore un changement de coordonnées du type (a). Les nouvelles fonctions φ_i et $\varphi_{i,k}$ vérifient les relations

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{ll} \varphi_i(t_1, \ldots, t_{n-1}, x) = \sum_{k=1}^{r} \delta_{i,k}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(\ldots))\, x^k & (1 \leqq i \leqq q-1), \\ \varphi_q(t_1, \ldots, t_{n-1}, x) = \sum_{k=1}^{r} \delta_{q,k}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_q(\ldots))\, x^k + x^{r+1}. & \end{array} \right.$$

2° On substitue à x l'expression $x - (1/(r+1))\, \delta_{q,r}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_q(\ldots))$; ce qui définit un changement du type (b). Les nouvelles fonctions φ_i et $\delta_{i,k}$ vérifient (3) avec $\delta_{q,r} = 0$.

3° En dérivant k fois les φ_i par rapport à x (pour $1 \leqq k \leqq r$), on voit alors que les différentielles des fonctions

$$\delta_{1,1}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i(\ldots)), \quad \delta_{1,2}(\ldots), \quad \ldots, \quad \delta_{q,r-1}(\ldots), \quad x$$

sont linéairement indépendantes en v. Par conséquent, les différentielles des fonctions $\delta_{1,1}(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_1)$, $\delta_{1,2}(\ldots, z_1)$, ..., $\delta_{q,r-1}(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_q)$, $z_1, \ldots, z_q$ sont linéairement indépendantes en w. Par suite, il existe une permutation de $y_1, \ldots, y_{n-1}$ [donc un changement de coordonnées du type (c)] telle que $\partial(\delta_{1,1}, \ldots, \delta_{q,r-1})/\partial(y_1, \ldots, y_{rq-1}) \neq 0$ à l'origine ; on peut donc (sans modifier les y_j et les t_j pour $rq \leqq j \leqq n-1$) remplacer $y_{(i-1)r+k}$ par $\eta_{(i-1)r+k}(y_1, \ldots, y_{n-1}, z_i)$, et $t_{(i-1)r+k}$ par $\tau_{(i-1)r+k}(t_1, \ldots, t_{n-1}, \varphi_i)$ [pour tout couple (i, k) différent de (r, q)]. C'est un changement de coordonnées du type (c). On appelle de nouveau y_j et t_j les coordonnées qui viennent d'être définies. Dans le système de coordonnées adaptées ainsi obtenu les relations (3) se réduisent aux équations (★), ce qui achève la démonstration du théorème.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) M. Boardman (à paraître).

(2) B. Malgrange, *Le théorème de préparation en Géométrie différentiable* (*Séminaire Cartan*, 15e année, 1962-1963, exp. 11, 12, 13 et 22).

(3) H. Whitney, *Ann. Math.*, 62, 1955, p. 374-410.

(3, *avenue Saint-Honoré d'Eylau, Paris*, 16e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'équations fonctionnelles linéaires.* Note (*) de M. **Petar M. Vasić**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $\nu_i(k_i)$ un sous-ensemble de l'ensemble des nombres naturels qui a précisément k_i éléments. Introduisons les notations suivantes :

1° S, ensemble non vide arbitraire;

2° M, groupe additif abélien;

3° $[\nu_i(k_i)]\,X = (x_{r_1}, x_{r_2}, \ldots, x_{r_{k_i}})$, où $x_{r_1}, x_{r_2}, \ldots, x_{r_{k_i}} \in S$; $r_1, r_2, \ldots, r_{k_i} \in \nu_i(k_i)$ et $r_1 < r_2 < \ldots < r_{k_i}$.

Dans cet article nous considérons l'équation fonctionnelle

$$\sum_{i=1}^{m} f_i([\nu_i(k_i)]X) = 0, \tag{1}$$

où $\nu_i(k_i)$ non $\subseteq \nu_j(k_j)$ $(i \neq j;\ i, j = 1, 2, \ldots, m)$ et $f_i : S^{k_i} \to M$.

L'équation (1) englobe plusieurs équations fonctionnelles déjà résolues [(1), (2), (3)].

Théorème. — *La solution générale de l'équation* (1) *est*

$$f_i([\nu_i(k_i)]X) = \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+1} F_j^i([\nu_i(k_i) \cap \nu_j(k_j)]X) + \sum_{j=i+1}^{m} (-1)^j F_i^j([\nu_i(k_i) \cap \nu_j(k_j)]X) \quad (i = 1, 2, \ldots, m), \tag{2}$$

où F_i^j *sont les fonctions arbitraires à valeurs appartenant à* M.

Démonstration. — Les fonctions (2) représentent vraiment une solution de l'équation (1).

Pour $m = 2$, l'équation (1) a la forme

$$f_1([\nu_1(k_1)]X) + f_2([\nu_2(k_2)]X = 0. \tag{3}$$

En posant $x_i = x_i^0$ $[x_i^0 = \text{Cte};\ i \notin \nu_1(k_1)]$, on obtient

$$f_1([\nu_1(k_1)]X) = F_1^2([\nu_1(k_1) \cap \nu_2(k_2)]X). \tag{4}$$

A partir de (3) et (4), on trouve

$$f_2([\nu_2(k_2)]X) = -F_1^2([\nu_1(k_1) \cap \nu_2(k_2)]X).$$

Donc, le théorème est démontré pour $m = 2$.

Supposons que, pour m fixé, la solution générale de l'équation (1) est donnée par (2). Considérons maintenant l'équation

$$\sum_{i=1}^{m+1} g_i([\nu_i(k_i)]X) = 0. \tag{5}$$

Si l'on pose $x_i = x_i^0 [x_i^0 = \text{Cte} ; i \notin \nu_{m+1} (k_{m+1})]$ dans (5), on obtient

$$(6) \qquad g_{m+1}([\nu_{m+1}(k_{m+1})]X) = \sum_{j=1}^{m} (-1)^m F_j^{m+1}([\nu_{m+1}(k_{m+1}) \cap \nu_j(k_j)]X).$$

En portant (6) dans (5) et en introduisant la notation

$$(7) \qquad f_i([\nu_i(k_i)]X = g_i([\nu_i(k_i)]X) + (-1)^m F_i^{m+1}([\nu_{m+1}(k_{m+1}) \cap \nu_i(k_i)]X),$$

on obtient l'équation (1). D'après l'hypothèse inductive, la solution générale de cette équation est donnée par les formules (2). Donc, d'après (2), (6) et (7) on obtient

$$(8) \quad g_i([\nu_i(k_i)]X) = \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+1} F_j^i([\nu_i(k_i) \cap \nu_j(k_j)]X) + \sum_{j=i+1}^{m+1} (-1)^j F_i^j([\nu_i(k_i) \cap \nu_j(k_j)]X) \qquad (i = 1, 2, \ldots, m+1).$$

Le théorème est donc vrai pour $m + 1$, s'il en est ainsi pour m.

Dans certains cas, en partant de (2), on peut obtenir immédiatement la solution générale de l'équation (1) sous la condition que $f_1 = f_2 = \ldots = f_m$. Par exemple, c'est le cas avec les équations cycliques (²) et les équations linéaires paracycliques de première espèce (³).

Dans un article qui paraîtra ailleurs nous examinerons la question de l'obtention de la solution de (1) en partant de (2) pour le cas où $f_1 = f_2 = \ldots = f_m$.

Remarques. — L'hypothèse $\nu_i(k_i)$ non $\subseteq \nu_j(k_j)$ ne diminue pas la généralité de l'équation (1). En vérité, si l'on a $\nu_i(k_i) \subseteq \nu_j(k_j)$ on peut poser

$$f_i([\nu_i(k_i)]X) + f_j([\nu_j(k_j)]X) = f_j^*([\nu_j(k_j)]X).$$

La condition qu'on ait $r_1 < r_2 < \ldots < r_{k_i}$, donnée dans 3° ne diminue pas aussi la généralité de l'équation (1) car on peut poser

$$f_i(x_{r_1}, x_{r_2}, \ldots, x_{r_{k_i}}) = f_i^*(x_{r'_1}, x_{r'_2}, \ldots, x_{r'_{k_i}}),$$

où $r'_1, r'_2, \ldots, r'_{k_i}$ est une permutation des nombres $r_1, r_2, \ldots, r_{k_i}$ telle que $r'_1 < r'_2 < \ldots < r'_{k_i}$.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(¹) J. Aczél, M. Ghermănescu et M. Hosszú, *Publ. Inst. Hung. Acad. Sc.*, 5, 1960, p. 215-221; M. Hosszú, *Magyar Tud. Akad. Mat. Fiz. Oszt. Közl.*, 11, 1961, p. 249-261; D. Ž. Djoković, *Univ. Beograd Publ. Elektrotehn. Fak. Ser. Mat. Fiz.*, 114, 1963, p. 6-10; D. S. Mitrinović, *Publ. Inst. Math.* (Beograd), 3 (17), 1963, p. 115-128; *Glasnik Mat.-Fiz. Astronom. Društvo Mat. Fiz. Hrvatske*, Ser. II, 18, 1963, p. 177-181; *Publ. Inst. Math.* (Beograd), 4 (18), 1964, p. 29-41; *Univ. Beograd Publ. Elektrotehn. Fak. Ser. Mat. Fiz.*, 115-121, 1963, p. 29-30; R. Ž. Djordjević, *Ibid.*, 132-142, 1965, p. 51-53; D. Ž. Djoković, *Ibid.*, 132-142, 1965, p. 55-57, etc.

(²) P. M. Vasić et R. Ž. Djordjević, *Ibid.*, 132-142, 1965, p. 33-38.

(³) P. M. Vasić, R. R. Janić, R. Ž. Djordjević, *Ibid.*, 132-142, 1965, p. 39-50.

(Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade, Beograd, Bulevar Revolucije 73.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la courbure de Riemann des groupes de difféomorphismes.* Note (*) de M. **Vladimir Arnold**, présentée par M. Jean Leray.

On calcule explicitement la courbure sectionnelle de certains groupes de Lie de dimension infinie, munis d'une métrique invariante à gauche, dont les géodésiques correspondent aux écoulements d'un fluide parfait. Dans certains plans la courbure sectionnelle est négative.

1. Je donne une expression explicite (9) de la courbure de Riemann d'un groupe de Lie muni d'une métrique invariante à gauche. Par extension, j'appelerai encore courbure de Riemann cette même expression pour un groupe de dimension infinie. En particulier, je calcule la courbure d'un groupe des difféomorphismes du tore T^2 conservant l'aire (14). Dans cet exemple, certaines courbures sectionnelles sont négatives (13); or on sait, depuis Hadamard [1], l'influence du signe de la courbure sur le comportement des géodésiques : les variétés à courbure négative ont des géodésiques instables.

L'intérêt des géodésiques de la variété d'un groupe de Lie résulte clairement des exemples suivants :

a. Pour SO (3) elles représentent les rotations d'un corps rigide de l'espace euclidien à trois dimensions E^3.

b. Pour le groupe S Diff $\mathcal{D}$ des difféomorphismes préservant le volume d'un domaine riemannien $\mathcal{D}$, elles représentent les écoulements d'un fluide parfait dans $\mathcal{D}$ [[3], [4], [5]].

c. Le groupe des homothéties de rapports positifs et des translations de $\mathbf{R}^n$ engendre le courant géodésique de l'espace à courbure constante négative, et les groupes nilpotents — les « nilflows » [6].

2. Notations. — Soit M un espace de Riemann, je note TM_x l'espace tangent en $x \in M$, $\langle , \rangle$ le produit scalaire défini par la métrique. Soient $x \in M$, $\xi \in TM_x$, je note $\gamma(x, \xi, t) = \gamma(\xi, t) = \gamma(t) = \gamma$ la géodésique issue de $x = \gamma(0)$, tangente à $\xi = \dot{\gamma}(0)$, paramétrée par le temps t.

Par transport parallèle le long de γ d'un vecteur $\eta \in TM_x$, on engendre le vecteur $P_\gamma \eta$ qu'on peut définir par la construction suivante : on pose

$$\Pi_{\gamma(\xi,t)}\eta = \frac{1}{t}\frac{d}{d\tau}\bigg|_{\tau=0} \gamma(x, \xi + \tau\eta, t) \in TM_{\gamma(t)}. \tag{1}$$

Alors $P_{\gamma(t)}\eta - \Pi_{\gamma(t)} = O(t^2)$, $t \to 0$. La dérivée covariante $\nabla_\xi \eta$ de η relativement à ξ est, par définition :

$$\nabla_\xi \eta = \frac{d}{dt}\bigg|_{t=0} P^{-1}_{\gamma(t)}\eta(\gamma(\xi, t)) = \frac{d}{dt}\bigg|_{t=0} \Pi^{-1}_{\gamma(t)}\eta(\gamma(\xi, t)). \tag{2}$$

Soient ξ et η deux vecteurs normés et orthogonaux de TM_x. La courbure sectionnelle $R_{\xi\eta}$ de M en x, dans le 2-plan défini par ξ et η est, par défi-

nition [7] :

(3) $$R_{\xi\eta} = -\langle \nabla_\xi \nabla_\eta \xi, \eta \rangle + \langle \nabla_\eta \nabla_\xi \eta, \xi \rangle + \langle \nabla_{[\xi,\eta]} \xi, \eta \rangle,$$

où $[\xi, \eta]$ est le crochet de Lie des champs de vecteurs ξ et η, dont les restrictions en x sont respectivement $\xi(x)$ et $\eta(x)$.

Soient G un groupe de Lie réel, $\mathfrak{A} = TG_e$ son algèbre de Lie munie du crochet de Lie [,]. L'application exponentielle de groupe [8] : exp : $\mathfrak{A} \to G$ permet d'interpréter l'algèbre comme une carte de G dans le voisinage de l'élément neutre e.

Si $a \in \mathfrak{A}$, je noterai exp $a = \mathfrak{A}$. Je noterai

$$L_g : \ TG_h \to TG_{gh}, \qquad L_g : \ T\mathfrak{A}_h \to T\mathfrak{A}_{gh},$$

les applications, engendrées par les translations à gauche, des espaces tangents.

Il est facile de voir que l'application de $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{A}$:

$$L_a : \ \mathfrak{A} = T\mathfrak{A}_0 \to T\mathfrak{A}_a = \mathfrak{A}$$

est donnée par la formule

(4) $$L_a \xi = \xi + \frac{1}{2}[a, \xi] + O(a^2), \qquad \text{où} \quad a, \xi \in \mathfrak{A}, \quad |a| \ll 1.$$

Soit $\langle a, b \rangle$ un produit scalaire quelconque dans l'algèbre $\mathfrak{A}$. Une métrique invariante à gauche sur G est déterminée, à partir de $\langle , \rangle$, par le produit scalaire

$$\langle a, b \rangle_g = \langle L_{g^{-1}} a, L_{g^{-1}} b \rangle, \qquad \text{où} \quad a, b \in TG_g.$$

Désormais les notions métriques telles que géodésiques, courbure, etc., se réfèreront toujours à cette métrique.

La courbure de G sera exprimée (9) en termes de l'opération B ainsi définie :

Soient a, $b \in \mathfrak{A}$, alors

(5) $$\langle [a, b], c \rangle = \langle B(c, a), b \rangle, \qquad \text{pour tout } b \text{ dans } \mathfrak{A},$$

définit une application bilinéaire B : $\mathfrak{A} \times \mathfrak{A} \to \mathfrak{A}$.

Exemple. — Soient $\langle a, b \rangle = (Aa, b)$, où (,) est le produit scalaire bi-invariant, et A un opérateur symétrique. Alors $B(c, a) = A^{-1}[Ac, a]$.

Un autre exemple se trouve au paragraphe 4.

3. Les résultats. — Soit $\gamma(\gamma_0, \dot{\gamma}, t)$ une géodésique sur G. Considérons [9] le vecteur vitesse $\dot{\gamma} \in TG_\gamma$ transporté en e :

$$\xi(t) = L_{\gamma^{-1}} \dot{\gamma} \in \mathfrak{A}.$$

On a :

Lemme 1. — *Le vecteur $\xi(t)$ satisfait l'équation d'Euler* [2] :

(6) $$\dot{\xi} = B(\xi, \xi).$$

Pour la démonstration on se ramène au cas où $\gamma_0 = e$.

On écrit ensuite les équations d'Euler-Lagrange pour le Lagrangien $L = 1/2 \langle \xi, \xi \rangle$, et l'on utilise (4).

Sous une autre forme on a le :

LEMME 2. — *L'image de* $\gamma(e, \xi, t)$ *dans* $\mathfrak{A}$ *est*

$$\gamma(\xi, t) = \xi t + B(\xi, \xi)\frac{t^2}{2} + O(t^3), \qquad t \to 0. \tag{7}$$

Soient $\xi(g)$ et $\eta(g)$ deux champs de vecteurs tangents, invariants à gauche sur G. Alors $\nabla_{\xi(g)}\eta(g)$ est aussi invariant à gauche. Je note $\nabla_\xi \eta$ sa valeur en $g = e$. Calculons cette valeur.

LEMME 3. — *La dérivée covariante est donnée par*

$$2\nabla_\xi \eta = [\xi, \eta] - B(\xi, \eta) - B(\eta, \xi). \tag{8}$$

Il résulte de (1) et (7) que

$$\Pi_{\gamma(\xi, t)}\eta = \eta + \delta t + O(t^2), \qquad t \to 0,$$

où

$$2\delta = B(\xi, \eta) + B(\eta, \xi).$$

D'après (2) et (4), on obtient (8).

En utilisant (8) et (3) on déduit :

THÉORÈME 1. — *La courbure sectionnelle de* G *en e est*

$$R_{\xi\eta} = \langle \delta, \delta \rangle + 2\langle \alpha, \beta \rangle - 3\langle \alpha, \alpha \rangle - 4\langle B_\xi, B_\eta \rangle, \tag{9}$$

où

$$2\alpha = [\xi, \eta], \qquad 2\beta = B(\xi, \eta) - B(\eta, \xi),$$
$$2\delta = B(\xi, \eta) + B(\eta, \xi), \qquad 2B_\xi = B(\xi, \xi), \qquad 2B_\eta = B(\eta, \eta)$$

et l'opération B *est définie par* (5).

4. APPLICATIONS AUX GROUPES DE DIFFÉOMORPHISMES. — Soit $G = S\,\mathrm{Diff}\,\mathcal{D}$ le groupe des difféomorphismes laissant invariant l'élément de volume du domaine de Riemann $\mathcal{D}$. L'algèbre $\mathfrak{A}$ est formée des champs de vecteurs $\vec{v}$ sur $\mathcal{D}$ tels que $\operatorname{div} \vec{v} = 0$, et $\vec{v}.\vec{n} = 0$ sur le bord $\partial\mathcal{D}$ de $\mathcal{D}$. Définissons [10] une métrique sur $\mathfrak{A}$ par

$$\langle \vec{u}, \vec{v} \rangle = \int_{\mathcal{D}} \vec{u}.\vec{v}\, dx,$$

où dx est l'élément de volume de $\mathcal{D}$.

Afin de calculer la courbure (9), exprimons explicitement l'opération B. L'expression de B est particulièrement simple si $\mathcal{D}$ est un domaine de l'espace euclidien E^3.

Notons $\vec{u}.\vec{v}$ le produit scalaire, $\vec{u} \wedge \vec{v}$ le produit vectoriel.

THÉORÈME 2. — *Soient* $\vec{u}, \vec{v} \in \mathfrak{A}$, *alors*

$$\vec{B}(\vec{u}, \vec{v}) = (\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{u}) \wedge \vec{v} + \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, \alpha, \tag{10}$$

où α *est la fonction déterminée par les conditions* : $\operatorname{div} \vec{B} = 0$, $\vec{B}.\vec{n} = 0$ *sur* $\partial\mathcal{D}$.

Si $\mathcal{D}$ est un domaine du plan x, y, on peut considérer l'algèbre $\mathfrak{A}$ des champs $\vec{v}$ comme l'algèbre des fonctions de courant $\psi(x, y)$:

$$v_1 = \frac{\partial\psi}{\partial y}, \qquad v_2 = -\frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{11}$$

et $[\psi_1, \psi_2]$ le jacobien des fonctions ψ_1 et ψ_2.

Dans ces notations, d'après (10), le champ $\vec{B}(\psi_1, \psi_2) \in \mathfrak{A}$ est donné par

(12) $$\vec{B}(\psi_1, \psi_2) = -\Delta\psi_1 \overrightarrow{\text{grad}}\,\psi_2 + \overrightarrow{\text{grad}}\,\alpha,$$

où

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

Exemple. — Soit $\mathcal{D} = T^2$ un tore quelconque muni d'une métrique plane. Considérons dans $G = S \operatorname{Diff} \mathcal{D}$ un élément plan défini par deux fonctions de courant

(13) $$\psi_1 = \cos(\vec{k}_1 . \vec{x}), \qquad \psi_2 = \cos(\vec{k}_2 . \vec{x}),$$

où $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ sont les « vecteurs d'ondes ».

En utilisant (9), (11) et (12), on obtient :

THÉORÈME 3. — *La courbure sectionnelle du groupe* $S \operatorname{Diff} T^2$ *en* e, *dans la section* (13), *est*

(14) $$R = -\frac{k_1^2 + k_2^2}{4S} \sin^2\varphi \sin^2\varphi',$$

où S *est l'aire du tore,* φ *l'angle de* $\vec{k}_1$ *et* $\vec{k}_2$, φ' *l'angle de* $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ *et* $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$.

Si, en particulier, $T^2 = \{x \pmod{2\pi},\ y \pmod{2\pi}\}$, *la courbure de* $S \operatorname{Diff} \mathcal{D}$ *dans la section définie par les champs de vecteurs* $\vec{u}$, *de composantes* $\sin y$ *et* 0, $\vec{v}$, *de composantes* 0 *et* $\sin x$, *est* $R = -1/8\pi^2$.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) I. HADAMARD, *J. Math. pures et appl.*, 5e série, 4, 1898, p. 27-73.

(2) L. EULER, *Theoria motus corporum solidorum seu rigidorum*, 1765.

(3) J.-J. MOREAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2156.

(4) V. JUDOVIČ, *C. R. Acad. U. R. S. S.*, 136, 1961, p. 564.

(5) V. ARNOLD, *Journal de Mécanique* (sous presse).

(6) L. AUSLANDER, L. GREEN et F. HAHN, *Ann. Math. Studies*, 53, 1963.

(7) J. MILNOR, *Ann. Math. Studies*, 51, 1963.

(8) En général distincte de l'application exponentielle géodésique.

(9) En dynamique du solide, on appelle $\xi(t)$ le vecteur rotation par rapport au solide. En hydrodynamique, c'est le champ de vitesse à l'instant t.

(10) Des principes de la mécanique résulte que les géodésiques sur G décrivent les écoulements d'un fluide parfait dans $\mathcal{D}$.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e
et *Université de Moscou, Moscou,* B-234.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Distance euclidienne d'une application linéaire σ au lieu des applications de rang r donné. Détermination d'une meilleure approximation de rang r.* Note (*) de MM. **Jean Gaches**, **Jean-Louis Rigal** et **Xavier Rousset de Pina**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La distance euclidienne δ_0 d'une application linéaire σ au lieu des applications de rang donné r ($0 \leqq r \leqq n$) est donnée par : $\delta_0^2 = \sum_1^{n-r} \Lambda_i^2$, les Λ_i étant les valeurs singulières, rangées par module non décroissant, de σ. Détermination d'une application de rang r réalisant la meilleure approximation.

Théorème. — *Le carré de la distance euclidienne δ_0 d'une application linéaire σ de C^n au lieu des applications linéaires de rang r est égale à la racine carrée de la somme des carrés des $(n-r)$ plus petites valeurs singulières de σ. Cette distance étant atteinte par la matrice B_0 qui a $(n-r)$ colonnes nulles et dont les r autres colonnes sont les colonnes de plus grand module de* A. (C^n est un espace vectoriel de dimension n sur les complexes, ou sur les réels, A est la représentation de σ dans la base des vecteurs propres de $\sigma^*\sigma$. A et B_0 ont leurs colonnes rangées dans le même ordre.)

1. On désignera une norme euclidienne par une des trois notations suivantes :

$[X] = (x^*x)^{1/2} = \left(\sum_1^n |x_i|^2\right)^{1/2}$ s'il s'agit d'un vecteur à n dimensions ($X \in C^n$);

$|[A]| = \left(\sum_1^n \sum_1^n |a_{ij}|^2\right)^{1/2}$ s'il s'agit d'une matrice A possédant n lignes et n colonnes ($A \in C^{n^2}$);

$\|\sigma\|$ s'il s'agit d'une application linéaire.

Les espaces linéaires considérés sont sur l'ensemble des complexes (ou sur celui des réels).

2. Si $\mathcal{A} \in C^{n^2}$ représente σ dans une base quelconque, on sait que

$$\|\sigma\|^2 = |[\mathcal{A}]|^2 = |[T^{-1}\mathcal{A}T]|^2$$

quelle que soit la matrice T unitaire ($T^{-1} = T^*$) (¹).

On peut donc toujours supposer que σ est représentée dans la base des vecteurs propres de $\sigma^*\sigma$, c'est-à-dire par une matrice orthogonale de colonnes A_ν

$$\nu' \neq \nu \Rightarrow A_\nu^* . A_{\nu'} = 0. \qquad (2)$$

3. Si $\mathcal{B}_r$ désigne l'ensemble des applications de rang r, nous aurons : $B \in \mathcal{B}_r \Leftrightarrow$ B possède exactement r colonnes linéairement indépendantes qu'on notera $B_1, \ldots, B_r$. — Cette notation n'implique aucunement par définition qu'il s'agisse des r premières colonnes de B. Nous adopterons évidemment le même ordre de rangement de colonnes de A et poserons

pour les $n-r$ colonnes linéairement dépendantes de B

(3) $$B_{r+k}=\sum_i \alpha_k^i B_i.$$

N. B. — Les indices i et k seront toujours écrits de telle manière que $1 \leq i \leq r$, $1 \leq k \leq n-r$, les domaines des autres indices étant explicités en leur temps.

4. Dans ces conditions, la matrice A satisfaisant aux relations (2) et la matrice B représentant dans la même base une application de rang r, on aura :

(4) $$B \in \mathcal{B}_r \Rightarrow d^2(A, B) = |[A-B]|^2 = \sum_i \sum_{j=1}^{n} |a_{ji}-b_{ji}|^2 + \sum_k \sum_{j=1}^{n} \left| a_{j,r+k} - \sum_i \alpha_k^i b_{j,i} \right|^2;$$

$d^2(A, B)$ étant continue et dérivable par rapport aux parties réelles et imaginaires des paramètres b_{ji} et α_k^i, on obtient les conditions nécessaires suivantes pour les extremums δ de cette distance :

(5) $$\forall i: \quad A_i - B_i + \sum_k \overline{\alpha}_k^i (A_{r+k} - B_{r+k}) = 0$$

(r relations vectorielles);

(6) $$\forall i,k \quad B_i^* (A_{r+k} - B_{r+k}) = 0$$

[$r(n-r)$ relations scalaires].

D'où l'on déduit, en multipliant les deux membres de (5) par $B_l (l = 1 - r)$, et aussi par A_i

(7) $$\forall i, \forall l (1 \leq l \leq r): \quad B_l^* (A_i - B_i) = 0;$$

(8) $$\forall i: \quad [A_i]^2 = [B_i]^2 + \sum_k \overline{\alpha}_k^i A_i^* B_{r+k}.$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\delta^2 &= \sum_i (A_i - B_i)^* (A_i - B_i) + \sum_k (A_{r+k} - B_{r+k})^* \left(A_{r+k} - \sum_i \alpha_k^i B_i \right) \\ &= \sum_i [A_i]^2 - \sum_i [B_i]^2 + \sum_k \left(A_{r+k} - \sum_i \alpha_k^i B_i \right)^* A_{r+k} \\ &= \sum_i [A_i]^2 - \sum_i [B_i]^2 + \sum_k [A_{r+k}]^2 - \sum_k \sum_i \overline{\alpha}_k^i B_i^* A_{i+k}.\end{aligned}$$

Étant donné que $B_i^* A_{r+k} = B_i^* B_{r+k}$ d'après (6) et compte tenu de (8), nous aurons

$$\begin{aligned}\delta^2 &= \sum_k [A_{r+k}]^2 - \sum_k \sum_i \overline{\alpha}_k^i (A_i - B_i)^* B_{r+k} \\ &= \sum_k [A_{r+k}]^2 - \sum_k \sum_i \overline{\alpha}_k^i (A_i - B_i)^* \sum_{j=1}^{r} \alpha_k^j B_j\end{aligned}$$

et, d'après (7),

$$= \sum_k [A_{r+k}]^2.$$

Tout extremum δ satisfera donc à la relation

$$\delta^2 = \sum [A_{r+k}]^2 = \sum_{\tau} \lambda_{\tau}^2$$

(λ_{τ} étant les valeurs singulières de σ, c'est-à-dire les racines carrées des valeurs propres de $\sigma^* \sigma$).

D'où il résulte qu'il y a un minimum δ_0 tel que

$$\delta_0^2 = \sum_k \Lambda_k^2,$$

les Λ_k étant les λ_{τ} maintenant rangés dans l'ordre non décroissant :

$$\Lambda_1 \geqq \Lambda_2 \ldots \Lambda_n \geqq 0 \qquad (\forall_i, \exists_j, \lambda_i = \Lambda_j).$$

5. Il existe une matrice $B_0 \in \mathcal{B}_r$ correspondant à ce minimum telle que $\forall_i$: $B_i = A_i$ (colonnes correspondantes aux r plus grandes valeurs singulières) et $\forall_k$: $B_{r+k} = 0$ (vecteurs nuls). Ceci définit une application de rang r dont la distance à A est minimale.

6. Nous avons finalement généralisé le théorème de Mirsky valable pour les applications de rang $n - 1$ ([2]).

Nous remarquons, d'autre part, que la matrice B_0 *est également une des matrices de rang r réalisant le minimum de* $S_{2,2}(A - B)$, $B \in \mathcal{B}_r$ ([3]).

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) Gastinel, *Thèse*, Grenoble, 1960.

([2]) Mirsky, *Auart. J. Math.*, Oxford, 1960.

([3]) Fielder, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3805.

(*Laboratoire d'Informatique de la Faculté des Sciences, La Bouloie, Besançon, Doubs.*)

CALCUL ANALOGIQUE. — *Simulation d'un retard pur sur un calculateur par courants continus.* Note (*) de MM. **François Laurent** et **François Lhote**, transmise par M. Louis Néel.

Présentation d'un dispositif simple, permettant de retarder un signal préalablement échantillonné et d'interpoler linéairement entre les instants de prélèvements.

Principe. — L'approximation de la transmittance isomorphe e^{-Tp} par des systèmes linéaires continus ([1]) nécessite de nombreux amplificateurs opérationnels; les dispositifs correspondants présentent en général un gain indépendant de la fréquence, et une variation quasi linéaire du déphasage jusqu'à une pulsation ω_0 limitant le spectre des signaux susceptibles d'être transmis avec retard pur.

La méthode préconisée n'est pas basée sur l'approximation de la transmittance, mais sur celle du signal de sortie : le retard T est réalisé rigou-

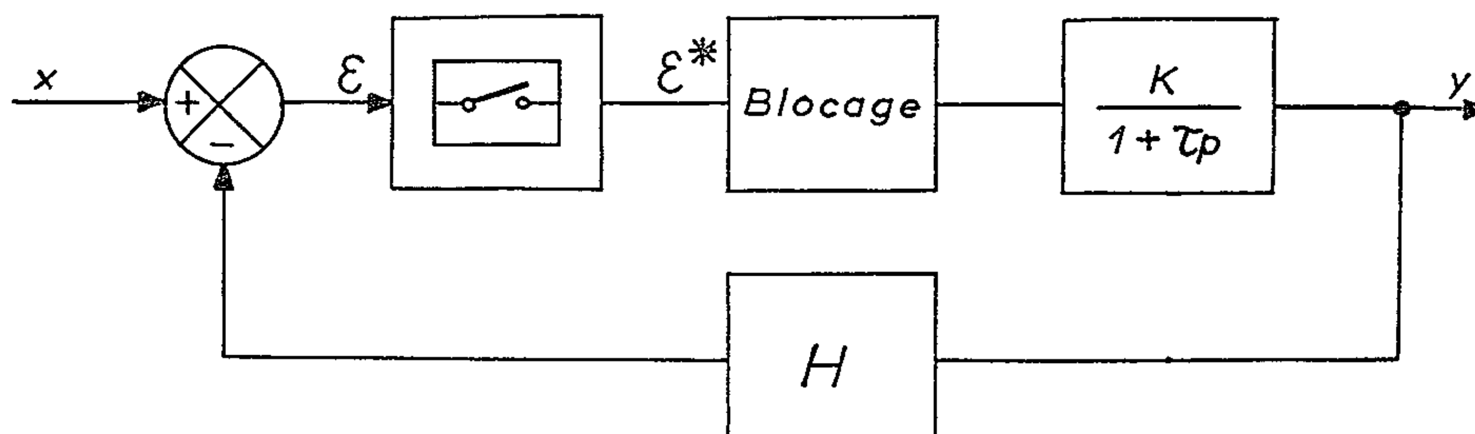


Fig. 1.

reusement pour un certain nombre de points entre lesquels s'effectue une interpolation. La considération d'instants équidistants conduit à la conception d'un système à rétroaction échantillonné à la cadence T et correspondant à la transmittance pulsée Z^{-1} (*fig.* 1).

Entre deux instants d'échantillonnage nT et $(n+1)$ T, le signal de sortie est fonction des seules valeurs de x et de y à l'instant nT :

$$y(t) = y_n e^{\frac{nT-t}{\tau}} + K(x_n - Hy_n)\left(1 - e^{\frac{nT-t}{\tau}}\right).$$

La condition $y_{n+1} = x_n$ détermine les deux constantes

$$H = e^{-\frac{T}{\tau}}, \qquad K = \left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right)^{-1}.$$

Durant l'intervalle nT, $(n+1)$ T, la sortie ne reçoit aucune information sur $x(t)$ et il serait rationnel d'opérer une interpolation linéaire entre y_n et y_{n+1}; en fait $y(t)$ suit une loi exponentielle, d'autant plus proche d'un

segment de droite que τ est plus grand devant T. L'écart maximal rapporté à la variation $y_{n+1} - y_n$ est sensiblement égal à

$$\delta = \frac{\left(1 - e^{-\frac{T}{2\tau}}\right)^2}{2\left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right)} \simeq \frac{T}{8\tau}.$$

Il suffit de choisir $\tau > 12,5$ T pour rendre δ inférieur au centième.

Réalisation (*fig.* 2). — Le montage, qui se déduit immédiatement du schéma fonctionnel comporte, en plus des éléments linéaires, un échan-

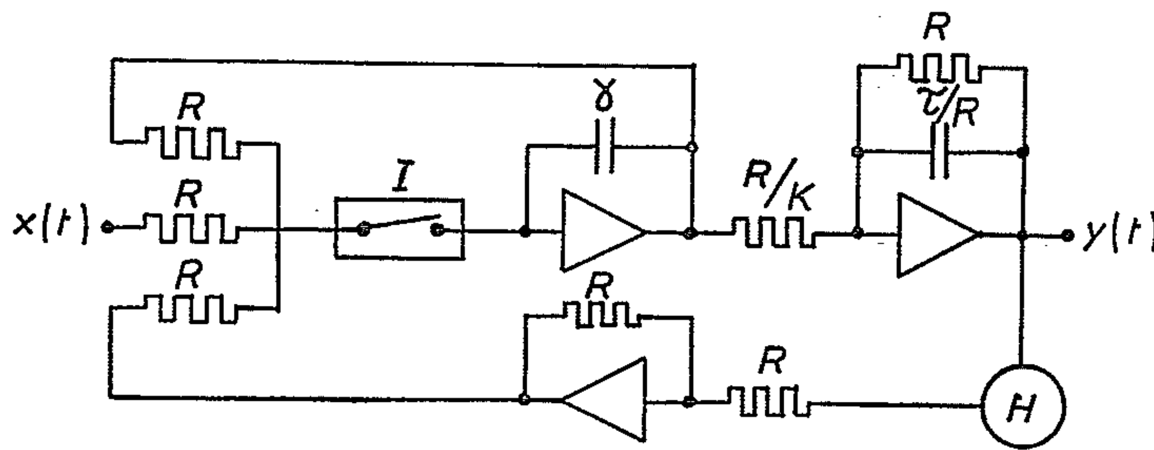


Fig. 2.

tillonneur-bloqueur utilisant un interrupteur I et un intégrateur à constante de temps très faible devant la durée de fermeture de I; I peut être un contact de relais électromagnétique, ou mieux un interrupteur électronique commandé par un générateur d'impulsions d'échantillonnage approprié. La figure 3 représente une variante n'employant qu'un seul amplificateur.

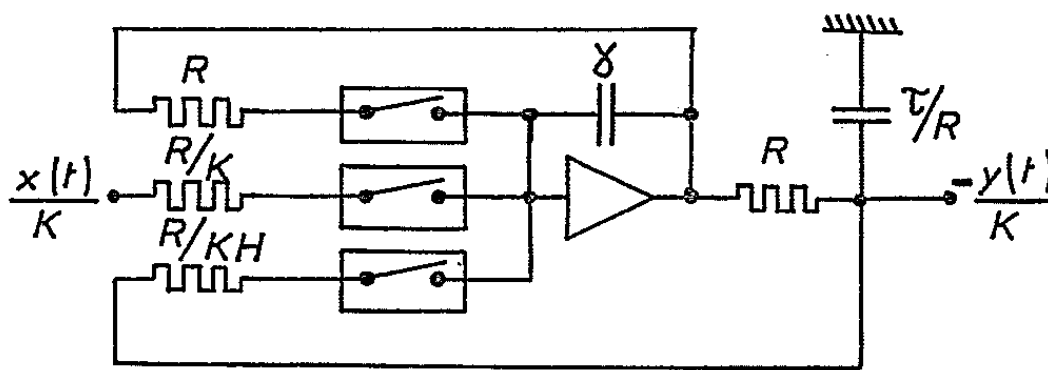


Fig. 3.

Utilisation. — Pour que $y(t)$ puisse être considérée comme une approximation de $x(t - T)$, il faut que $x(t)$ ait un spectre fini, limité en pratique à une pulsation ω_0 telle que $\omega_0 T < \pi$ (théorème de l'échantillonnage). La valeur de ω_0 peut être précisée en considérant la réponse harmonique du système; le taux de distorsion de $y(t)$ a comme expression, lorsque $\pi/\omega_0 T$ est un entier q [2] :

$$d = \left[\sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{1}{(2kq-1)^4} + \frac{1}{(2kq+1)^4}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \simeq \frac{0,36}{q^2}.$$

Pour obtenir $d \leqq 1\ \%$, il suffit de prendre $q > 6$, soit $\omega_0 T < 0,5$. Cette limite est semblable à celle qu'on trouve lors de l'approximation

de e^{-1p} par une transmittance du premier ordre. Elle peut être reculée par association de m retards élémentaires T_0 créant un retard total T; il faut alors employer m dispositifs analogues à celui de la figure 3; seul le dernier étage doit réaliser obligatoirement une interpolation quasi linéaire.

Le montage est de conception plus simple que celui qui résulte de l'approximation du retard par une transmittance du $m^{\text{ième}}$ ordre; il présente un nombre d'amplificateurs équivalent, une réponse harmonique comparable, et offre de plus la possibilité d'obtenir m signaux de forme

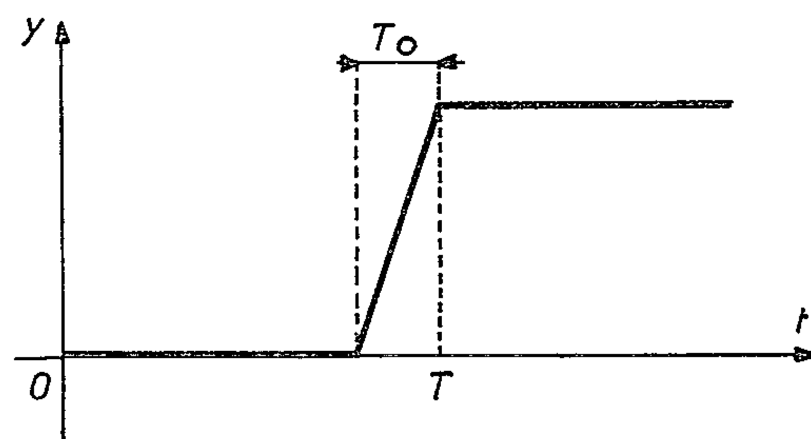


Fig. 4.

identique décalés d'un même temps T_0. (On peut élaborer ainsi, par exemple, un système équilibré de signaux polyphasés d'ordre m.)

Enfin la méthode proposée assure une meilleure transmission des signaux comportant des discontinuités. A cet égard la réponse indicielle constitue un test significatif; d'abord rigoureusement nulle, elle parvient à sa valeur finale avec un temps de montée T_0, et un temps de réponse total compris — de façon aléatoire — entre T et $T + T_0$. En déclenchant les impulsions d'échantillonnage en simultanéité avec l'échelon, on obtient un signal (*fig.* 4) qui atteint son niveau définitif sans dépassement, avec un retard exactement égal à T.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) W. J. King et V. C. Rideout, *Improved transport delay circuits of analog computer use* (3es *Journées internationales de Calcul analogique*, 5-8 septembre 1961, *Actes*, p. 560-568, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1962.

(2) G. Manesse, *Analyse et synthèse de signaux périodiques de forme quelconque approchés par paliers successifs*, à paraître dans *Automatisme*, Dunod, Paris.

(*Laboratoire de l'Institut Électromécanique, Service d'Automatique appliquée*, 14, *boulevard Louis XIV, Lille.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les coefficients dits « d'ergodicité ».* Note (*) de M. **Marius Iosifescu**, présentée par M. Paul Lévy.

Définition des coefficients d'indépendance (ou d'ergodicité) d'une suite de variables aléatoires arbitraires et, à l'aide de ces coefficients, extension du théorème de Bienaymé et de l'inégalité classique de Kolmogoroff.

1. Soient $(X, \mathcal{F})$ un espace mesurable et $(\Omega, \mathcal{K}, P)$ un espace de probabilité complètement additif.

Considérons une suite de variables aléatoires $(\xi_n)_{n\in N^*}$ définies sur Ω et à valeurs dans X; on a posé $N^* = \{1, 2, \ldots\}$.

Soit pour $m \leqq n$ $\mathcal{K}_{m,n} \subset \mathcal{K}$ la plus petite σ-algèbre par rapport à laquelle le vecteur aléatoire $(\xi_m, \ldots, \xi_n)$ soit mesurable et posons $\mathcal{K}_{n,n} = \mathcal{K}_n$.

Pour $k, l, r, s \in N^*$, $r \leqq k < l$, nous définissons les coefficients d'indépendance (ou d'ergodicité) [1] $\alpha_{rk;ls}$ de la suite $(\xi_n)_{n\in N^*}$ par la relation

$$\alpha_{rk;ls} = 1 - \sup_{B\in\mathcal{K}_{l,l+s-1}} \left[\operatorname*{vrai\,sup}_{\omega\in\Omega} P(B \mid \mathcal{K}_{k-r+1,k})(\omega) - \operatorname*{vrai\,inf}_{\omega\in\Omega} P(B \mid \mathcal{K}_{k-r+1,k})(\omega)\right].$$

On a évidemment $0 \leqq \alpha_{rk;ls} \leqq 1$; $\alpha_{rk;ls} = 1$ si et seulement si les vecteurs aléatoires $(\xi_{k-r+1}, \ldots, \xi_k)$ et $(\xi_l, \ldots, \xi_{l+s-1})$ sont indépendants. Posons

$$\alpha_{rk;l1} = \alpha_{rk;l}, \qquad \alpha_{1k;ls} = \alpha_{k;ls}, \qquad \alpha_{1k;l1} = \alpha_{kl}.$$

Il est facile de vérifier aussi les propriétés suivantes des coefficients d'indépendance

(i) $\quad \alpha_{rk;ls} \geqq \alpha_{r'k;ls}$ et $\alpha_{rk;ls} \geqq \alpha_{rk;ls'}$ pour $r \leqq r' \leqq k$, $s \leqq s'$;

(ii) $\quad \alpha_{rk;ls} \geqq \alpha_{r+k'-k,k';ls}$ pour $k < k' < l$;

(iii) $\quad \alpha_{rk;ls} \leqq \alpha_{rk;l',s-l'+l}$ pour $l < l' < s+l$;

(iv) $\quad 1 - \alpha_{rk;ls} \leqq 1 - \alpha_{rk;l} + \sum_{j=l}^{l+s-2} (1 - \alpha_{j-k+r,j;j+1})$ pour $s \geqq 2$.

En combinant (ii) et (iv) on obtient

(v) $$1 - \alpha_{rk;ls} \leqq \sum_{j=l-1}^{l+s-2} (1 - \alpha_{j-k+r,j;j+1}).$$

Lemme 1. — *Pour tout* $A \in \mathcal{K}_{k-r+1,k}$ *et* $B \in \mathcal{K}_{l,l+s-1}$ *avec* $r \leqq k < l$, *on a*

$$|P(A\cap B) - P(A)P(B)| \leqq (1 - \alpha_{rk;ls}) P(A).$$

Lemme 2. — *Si les variables aléatoires réelles f et g sont mesurables par rapport à* $\mathcal{K}_{k-r+1,k}$ *et* $\mathcal{K}_{l,l+s-1}$ *respectivement avec* $r \leqq k < l$ *et* $E|f|^p < \infty$, $E|g|^q < \infty$ *avec* $p, q > 1$, $(1/p) + (1/q) = 1$, *alors*

$$|Efg - EfEg| \leqq 2(1 - \alpha_{rk;ls})^{\frac{1}{p}} E^{\frac{1}{p}}|f|^p E^{\frac{1}{q}}|g|^q.$$

LEMME 3. — *Si la variable aléatoire réelle intégrable f est mesurable par rapport à $\mathcal{H}_{l,l+s-1}$, alors pour tout $r \leqq k < l$ on a p. p. sur Ω :*

$$|E(f \mid \mathcal{H}_{k-r+1,k}) - E(f)| \leqq 2(1 - \alpha_{rk;ls}) \operatorname*{vrai\,sup}_{\omega \in \Omega} |f(\omega)|.$$

2. Soit $(f_n)_{n \in N^*}$ une suite de fonctions définies sur X réelles et $\mathcal{F}$-mesurables. Posons $\eta_n = f_n \circ \xi_n$, $n \in N^*$; il est évident que les η_n sont des variables aléatoires réelles sur $(\Omega, \mathcal{H}, P)$. Dans ce qui suit nous supposons que les variables aléatoires η_n, $n \in N^*$ aient des variances finies que nous désignerons par D_n^2. Sans nuire à la généralité nous considérons que les moyennes des variables η_n sont nulles.

PROPOSITION. — *Pour $k < l$, on a*

$$|E\eta_k \eta_l| \leqq (1 - \alpha_{kl})^{\frac{1}{2}} (D_k^2 + D_l^2).$$

Posons pour $m < n$:

$$\beta_{m,n} = \max\left(\max_{m \leqq i \leqq n-1} \sum_{j=i+1}^{n} (1 - \alpha_{ij})^{\frac{1}{2}}, \max_{m+1 \leqq j \leqq n} \sum_{i=m}^{j-1} (1 - \alpha_{ij})^{\frac{1}{2}} \right),$$

$$M_i = \operatorname*{vrai\,sup}_{\omega \in \Omega} |\eta_i(\omega)|, \qquad M_{m,n} = \max_{m \leqq i \leqq n} M_i,$$

$$\gamma_{m,n} = M_{m,n} \max_{m \leqq i \leqq n-1} \sum_{j=i+1}^{n} (1 - \alpha_{ij}).$$

THÉORÈME 1. (Extension du théorème de Bienaymé). — *Pour $m < n$ l'expression*

$$\left| E\left(\sum_{i=m}^{n} \eta_i\right)^2 - \sum_{i=m}^{n} D_i^2 \right|$$

est majorée par chacune des expressions suivantes :

$$(1) \qquad 4\beta_{m,n} \sum_{i=m}^{n} D_i^2,$$

$$(2) \qquad 4\gamma_{m,n} \sum_{i=m}^{n} M_i.$$

Posons encore

$$\beta'_{m,n} = \max\left(\max_{m \leqq i \leqq n-1} \sum_{j=i+1}^{n} (1 - \alpha_{i-m+1,i;j})^{\frac{1}{2}}, \max_{m+1 \leqq j \leqq n} \sum_{i=m}^{j-1} (1 - \alpha_{i-m+1,i;j})^{\frac{1}{2}} \right),$$

$$\gamma'_{m,n} = M_{m,n} \max_{m \leqq i \leqq n-1} \sum_{j=i+1}^{n} (1 - \alpha_{i-m+1,i;j}).$$

Compte tenu de (i) on voit que

$$\beta'_{m,n} \geqq \beta_{m,n}, \qquad \gamma'_{m,n} \geqq \gamma_{m,n}.$$

THÉORÈME 2. (Extension de l'inégalité de Kolmogoroff). — *Pour $m < n$, $\varepsilon > 0$ la probabilité de l'événement*

$$Z = \left\{ \omega \mid \max_{m \leqq k \leqq n} \left| \sum_{i=m}^{k} \eta_i \right| \geqq \varepsilon \right\}$$

est majorée par chacune des expressions suivantes :

$$\frac{1+4(\beta_{m,n}+\beta'_{m,n})}{\varepsilon^2}\sum_{i=m}^{n} D_i^2+\frac{4\beta'_{m,n}}{\varepsilon}\left(\sum_{i=m}^{n} D_i^2\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

$$\frac{1}{\varepsilon^2}\sum_{i=m}^{n} D_i^2+\frac{4(\gamma_{m,n}+\gamma'_{m,n})}{\varepsilon^2}\sum_{i=m}^{n} M_i+\frac{4\gamma'_{m,n}}{\varepsilon}. \tag{4}$$

3. *Cas particuliers.* — On voit que si $(\xi_n)_{n\in N^*}$ est une suite de variables aléatoires indépendantes, alors on retrouve des résultats bien connus.

Dans le cas d'une chaîne de Markoff simple et variable, on aura

$$\alpha_{rk;ls}=\alpha_{kl}$$

pour tout $r\leqq k$, $s\in N^*$. Posons $\alpha_{k;k+1}=\alpha_k$. On sait que ([2])

$$1-\alpha_{kl}\leqq\prod_{j=k}^{l-1}(1-\alpha_j).$$

Par suite, en posant

$$\alpha^{(m,n)}=\min_{m\leqq i\leqq n-1}\alpha_i,$$

on aura (sous l'hypothèse que $\alpha_i>0$, $m\leqq i\leqq n-1$) :

$$\beta_{m,n}=\beta'_{m,n}\leqq\frac{(1-\alpha^{(m,n)})^{\frac{1}{2}}}{1-(1-\alpha^{(m,n)})^{\frac{1}{2}}},$$

$$\gamma_{m,n}=\gamma'_{m,n}\leqq M_{m,n}\frac{1-\alpha^{(m,n)}}{\alpha^{(m,n)}}.$$

4. On peut démontrer que les majorantes (2) et (4) pourraient être déduites aussi des résultats de T. Ueno (*loc. cit.*, p. 558).

La théorie ci-dessus peut être développée aussi dans le cas où les fonctions f_n, $n\in N^*$ sont définies sur le produit cartésien $X^{(r)}$ pour $r\in N^*$ donné.

Des démonstrations, développements et applications des résultats présentés dans cette Note (concernant la loi forte des grands nombres et le théorème limite central) paraîtront ailleurs.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) Dans l'étude des chaînes de Markoff le coefficient d'ergodicité a été utilisé par Markoff lui-même. Sa réactualisation remonte à E. B. Dynkine, *Ukraïnski Mat. Journal*, 6, 1954, p. 21-27; R. L. Dobrouchine, *Teor. veroïatn. primen.*, 1, 1956, p. 72-89 et 365-425 et T. Ueno, *J. Univ. Tokyo*, Sect. I, 7, 1957, p. 449-462 et 7, 1958, p. 557-565 ont prouvé son efficacité dans l'étude des diverses propriétés des chaînes de Markoff. Récemment, I. A. Ibraguimoff, *Teor. veroïatn. primen.*, 7, 1962, p. 361-392 a étudié les processus stationnaires à l'aide de certains coefficients, qui peuvent être dérivés de ceux que nous avons définis ici.

([2]) *Voir* R. L. Dobrouchine, *loc. cit.*, p. 371.

(*Académie de la République Populaire Roumaine, Centre de Statistique Mathématique, Bucarest* 3e, 47, *rue Mihail Eminescu, Roumanie.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur des expressions exactes matricielles simples des fonctions* OC, *caractéristique et* ASN *du test binomial de Wald.* Note (*) de M. **Jean-Robert Haït**, présentée par M. Léopold Escande.

Le présent travail utilise les résultats d'une Note précédente ([1]) sur le calcul de la fonction $K(x, y)$ de Pólya. M. J. Meric [([2]), ([3]), ([4])] a donné des expressions exactes de la fonction OC et de la fonction génératrice des moments liées au test binomial de Wald. Nous obtenons ici des expressions exactes matricielles simples des fonctions OC, caractéristique et ASN de ce test différentes des précédentes et qui, dans certains cas, semblent mieux se prêter au calcul numérique.

Fonction OC. — Prenons comme expression de la fonction $K(x, y)$ de Pólya ([1])

$$K(x, y) = \Lambda \Delta^k \Gamma.$$

La fonction OC ou fonction d'efficacité $L(p)$ du test binomial de Wald est la probabilité pour le point échantillon de sortir de la zone d'indécision aux points de la frontière passive P_y.

$$L(p) = \sum_{P_y} P(x, y),$$

$P(x, y)$ étant la probabilité pour le point échantillon d'arriver au point $M(x, y)$

$$P(x, y) = K(x, y)\, p^x q^y, \qquad \text{d'où} \qquad L(p) = \sum_{P_y} K(x, y)\, p^x q^y.$$

Considérons les a premiers points de P_y, tous les points de cette frontière passive se déduisent des précédents par translation parallèle au vecteur (ka, kb). k entier positif ou nul.

x_{1h} et y_{1h} étant les coordonnées du $h^{\text{ième}}$ des a premiers points de P_y, Γ_{1h} étant la matrice colonne non nulle de passage de la ligne L_k au point de P_y compris entre L_k et L_{k+1} et homologue par translation de (x_{1h}, y_{1h}).

Nous obtenons

$$L(p) = \sum_{h=1}^{a} (\Lambda I \Gamma_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} + \Lambda \Delta \Gamma_{1h} p^{x_{1h}} q^{x_{1h}} u + \ldots + \Lambda \Delta^k \Gamma_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} u^k + \ldots),$$

$$\text{avec} \quad u = p^a q^b,$$

soit

$$L(p) = \Lambda (I + \Delta u + \ldots + \Delta^k u^k + \ldots) \sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} \Gamma_{1h}.$$

La convergence de cette série géométrique de matrices se démontre aisément, d'où

$$L(p) = \Lambda (I - \Delta u)^{-1} \sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} \Gamma_{1h}.$$

Fonction caractéristique $\Phi(t) = \mathrm{E}(e^{it\mathrm{N}})$. — $\mathrm{N} = \mathrm{X} + \mathrm{Y}$ variable aléatoire représentant le nombre de tirages possibles pour sortir de la zone d'indécision

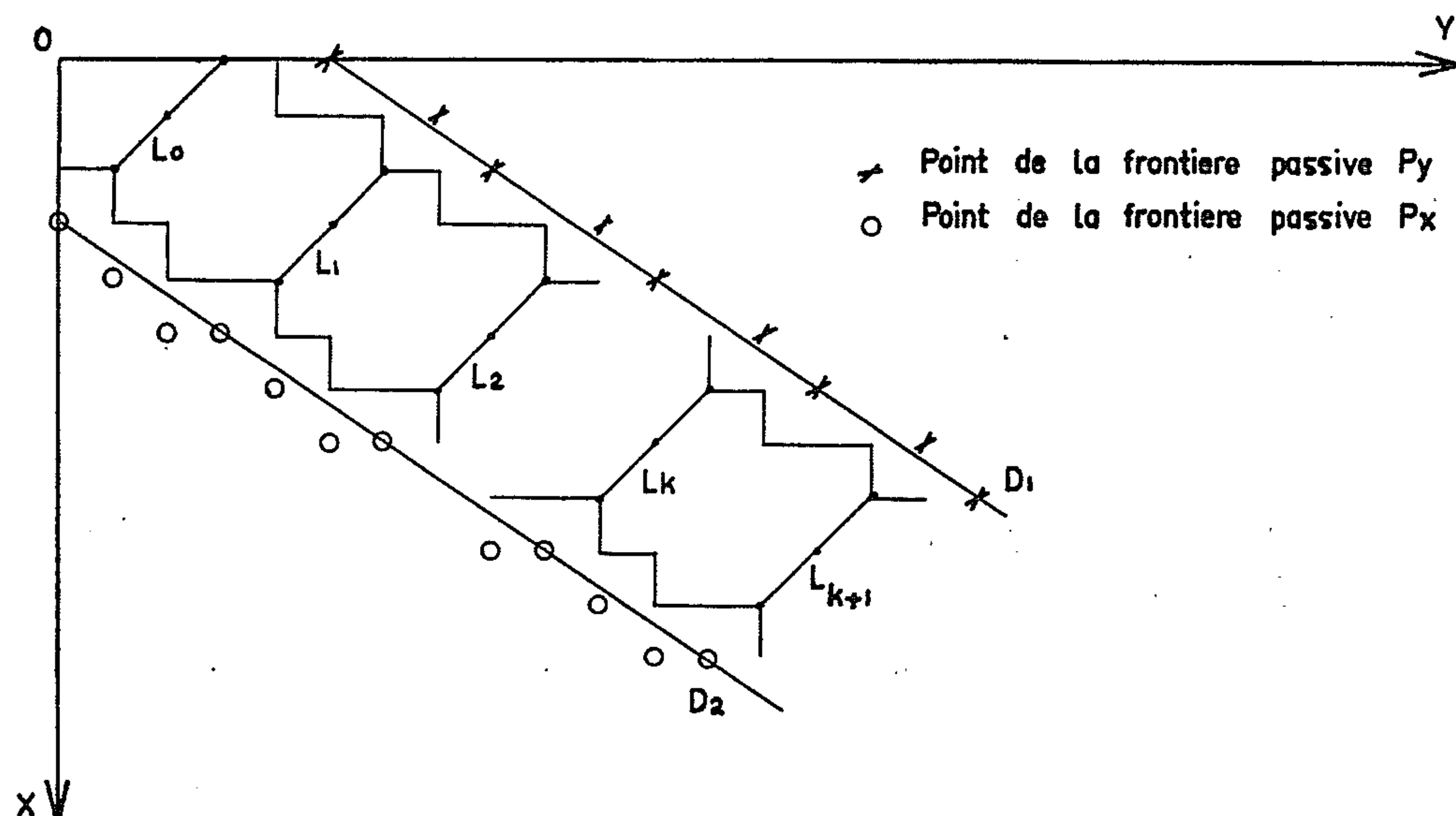
$$\Phi(t) = \sum_{\mathrm{P}_y \cup \mathrm{P}_x} \mathrm{K}(x, y)\, p^x q^y e^{it(x+y)},$$

soit

$$\Phi_1(t) = \sum_{\mathrm{P}_y} \mathrm{K}(x, y)\, p^x q^y e^{it(x+y)},$$

$$\Phi_2(t) = \sum_{\mathrm{P}_x} \mathrm{K}(x, y)\, p^x q^y e^{it(x+y)},$$

$$\Phi\ (t) = \Phi_1(t) + \Phi_2(t).$$



Posons $n_{1h} = x_{1h} + y_{1h}$:

$$\Phi_1(t) = \sum_{h=1}^{a} (\Lambda \mathrm{I} \Gamma_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}} + \Lambda\Delta\Gamma_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} u\, e^{it(n_{1h}+a+b)} + \ldots$$
$$+ \Lambda\Delta^k \Gamma_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} u^k e^{it(n_{1h}+ka+kb)} + \ldots),$$

$$\Phi_1(t) = \Lambda(\mathrm{I} + \Delta u\, e^{it(a+b)} + \ldots + \Delta^k u^k e^{kit(a+b)} + \ldots) \sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}} \Gamma_{1h}.$$

La convergence de la série de matrices de terme général $\Delta^k u^k e^{kit(a+b)}$ se démontre aisément, d'où

$$\Phi_1(t) = \Lambda[\mathrm{I} - \Delta u\, e^{it(a+b)}]^{-1} \sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}} \Gamma_{1h}.$$

Nous pouvons retrouver $\mathrm{L}(p)$ à partir de $\Phi_1(t)$

$$\mathrm{L}(p) = \Phi_1(\mathrm{o});$$

de même,

$$\Phi_2(t) = \Lambda[\mathrm{I} - \Delta\, u\, e^{it(a+b)}]^{-1} \sum_{j=1}^{b} p^{x_{2j}} q^{y_{2j}} e^{itn_{2j}} \Gamma_{2j},$$

où x_{2j}, y_{2j} et Γ_{2j} correspondent au x_{1h}, y_{1h} et Γ_{1h} pour les points de P_x.

$$\Phi(t) = \Lambda[I - \Delta u\, e^{it(a+b)}]^{-1}\left(\sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}}\Gamma_{1h} + \sum_{j=1}^{b} p^{x_{2j}} q^{y_{2j}} e^{itn_{2j}}\Gamma_{2j}\right).$$

Notons $\mathcal{R} = [I - \Delta u\, e^{it(a+b)}]$ et $R = [I - \Delta u]$

$$\Phi(t) = \Lambda \mathcal{R}^{-1}\left(\sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}}\Gamma_{1h} + \sum_{j=1}^{b} p^{x_{2j}} q^{y_{2j}} e^{itn_{2j}}\Gamma_{2j}\right).$$

Fonction ASN *ou nombre moyen d'observations* $E_p(n)$:

$$i E_p(n) = \left[\frac{\partial \Phi(t)}{\partial t}\right]_{t=0} = \left[\frac{\partial \Phi_1(t)}{\partial t}\right]_{t=0} + \left[\frac{\partial \Phi_2(t)}{\partial t}\right]_{t=0},$$

$$\frac{\partial \Phi_1(t)}{\partial t} = \Lambda \mathcal{R}^{-1}[-i\Delta u(a+b)\, e^{it(a+b)}]\, \mathcal{R}^{-1}\sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}}\Gamma_{1h}$$

$$+ \Lambda \mathcal{R}^{-1}\sum_{h=1}^{a} in_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}} e^{itn_{1h}}\Gamma_{1h},$$

$$\left[\frac{\partial \Phi_1(t)}{\partial t}\right]_{t=0} = \Lambda R^{-1}[-i\Delta u(a+b)]\, R^{-1}\sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}}\Gamma_{1h} + \Lambda R^{-1}\sum_{h=1}^{a} in_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}}\Gamma_{1h}.$$

Les calculs sont parallèles pour $[\partial\Phi_2(t)/\partial t]_{t=0}$ et nous obtenons enfin

$$E_p(n) = \Lambda R^{-1}\left(\sum_{h=1}^{a} n_{1h} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}}\Gamma_{1h} + \sum_{j=1}^{b} n_{2j} p^{x_{2j}} q^{y_{2j}}\Gamma_{2j}\right)$$
$$- (a+b)\, u\, \Lambda R^{-1}\Delta R^{-1}\left(\sum_{h=1}^{a} p^{x_{1h}} q^{y_{1h}}\Gamma_{1h} + \sum_{j=1}^{b} p^{x_{2j}} q^{y_{2j}}\Gamma_{2j}\right).$$

En procédant de la même façon nous pouvons obtenir les expressions de moments d'ordre plus élevé de la distribution.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2705.
(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1117.
(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1500.
(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3111.

(Service de Mathématiques appliquées, Faculté des Sciences, 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)*

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Vibration d'une goutte de fluide compressible avec tension superficielle.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Champetier** et **Jean-Claude Larger**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous cherchons l'équation aux fréquences propres de vibration d'une goutte de liquide compressible. Nous faisons une théorie linéarisée. Nous trouvons une double infinité de fréquences ω_{lK} qu'on peut séparer en deux groupes. Les fréquences ω_{l1} correspondent à des vibrations avec changement de forme sans grande perturbation de densité; les fréquences ω_{lK}, avec $K \geq 2$, correspondent à des vibrations avec changement de densité sans grand changement de forme.

En linéarisant les équations de l'hydrodynamique pour une goutte de fluide compressible avec tension superficielle, nous obtenons l'équation de dispersion reliant les fréquences propres de vibration à l'ordre de la perturbation d'une grandeur hydrodynamique.

Les notations sont les notations classiques; α est le coefficient de tension superficielle, p_0 la pression constante de l'atmosphère dans laquelle baigne la goutte étudiée.

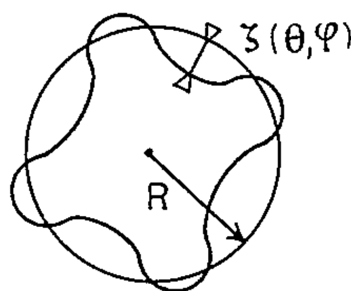


Fig. A.

1. *Équations fondamentales.* — Ce sont : l'équation d'Euler

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = -\frac{1}{\rho}\operatorname{grad} p \tag{1}$$

l'équation de conservation de la masse

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\rho\vec{V} = 0, \tag{2}$$

l'équation d'état adiabatique

$$p = f(\rho). \tag{3}$$

Les conditions aux limites sont : la condition cinématique

$$\frac{d}{dt}[r - R - \zeta(\theta, \varphi)] = 0, \tag{4}$$

la condition dynamique

$$p - p_0 = \alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right), \tag{5}$$

où $r = R + \zeta(\theta, \varphi)$ est l'équation de la surface perturbée, R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux de cette surface.

Puisqu'on étudie un état perturbé proche de l'état d'équilibre, $\vec{V}$ est une perturbation petite; la pression est $p_0 + p$, la densité $\rho_0 + \rho$. On pose

$$C_0^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0. \tag{6}$$

Les équations linéarisées sont alors :

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} = -\frac{C_0^2}{\rho_0}\frac{\partial \rho}{\partial r}, \tag{7}$$

$$p = C_0^2 \rho, \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - C_0^2 \Delta\rho = 0, \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial t}\right)_s = (v_r)_s, \tag{10}$$

$$p_s = -\frac{\alpha}{R^2}\left[2\zeta + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\right)\right]. \tag{11}$$

Nous devons résoudre ce dernier système.

2. *Équation aux fréquences propres.* — Nous cherchons des solutions de la forme

$$f(r, \theta, \varphi, t) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} a_{lm}(t)\, f_{lm}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{12}$$

où les $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont des harmoniques sphériques.

On trouve que $a_{lm}(t)$ est de la forme $A_{lm}e^{i\omega_l t} + B_{lm}e^{-i\omega_l t}$, où ω_l est racine de l'équation.

$$\boxed{\left[\frac{\rho_0 C_0^2 R}{\alpha}\frac{1}{(l-1)(l+2)} - \frac{l}{x_l^2}\right] J_{l+\frac{1}{2}}(x_l) + \frac{1}{x_l} J_{l+\frac{3}{2}}(x_l) = 0,} \tag{13}$$

où $x_l = (\omega_l R/C_0)$ et où l'on a supposé $l \neq 1$.

3. *Résolution et conclusions.* — L'étude de l'équation (13) donne les résultats suivants :

— (13) n'a que des solutions réelles, ce qui veut dire qu'on n'a ni modes amortis, ni modes instables;

— pour tout l il y a une infinité de fréquences propres ω_{lk};

— si

$$C_0 \gg \sqrt{\frac{\alpha}{2\rho_0 R}} \tag{14}$$

et si $\omega_{l\,\text{inc}} = (\alpha/\rho R^3)\, l(l-1)(l+2)$ est la fréquence de perturbation du cas incompressible, on a pour les l assez petits pour que le crochet soit positif

$$\omega_{l1} \simeq \omega_{l\,\text{inc}}\left[1 - \frac{(l-1)(l+2)^2}{4(2l+3)}\frac{\alpha}{\rho_0 C_0^2 R}\right]; \tag{15}$$

— si (14) est remplie, les fréquences pour $K \geqq 2$ sont

$$\omega_{1K} \simeq \frac{C_0 r_{1K}}{R} \tag{16}$$

et $\omega_{1K} = C_0 r_{1K}/R$, où r_{lK} sont les racines de l'équation $J_{l-\frac{1}{2}}(x) = 0$.

Or (15) peut, dès $K = 2$, s'écrire

$$\omega_{lK} \simeq \frac{C_0}{R}\left(l\frac{\pi}{2} + K\pi\right) \tag{17}$$

avec une précision meilleure que 1/10[e].

On a donc la répartition de fréquences ci-dessous. Les ω_{l1} qui tendent vers les $\omega_{l\,\mathrm{inc}}$ quand $C_0 \to \infty$ sont les fréquences qui dépendent le plus de la tension superficielle et correspondent à des mouvements où il y a

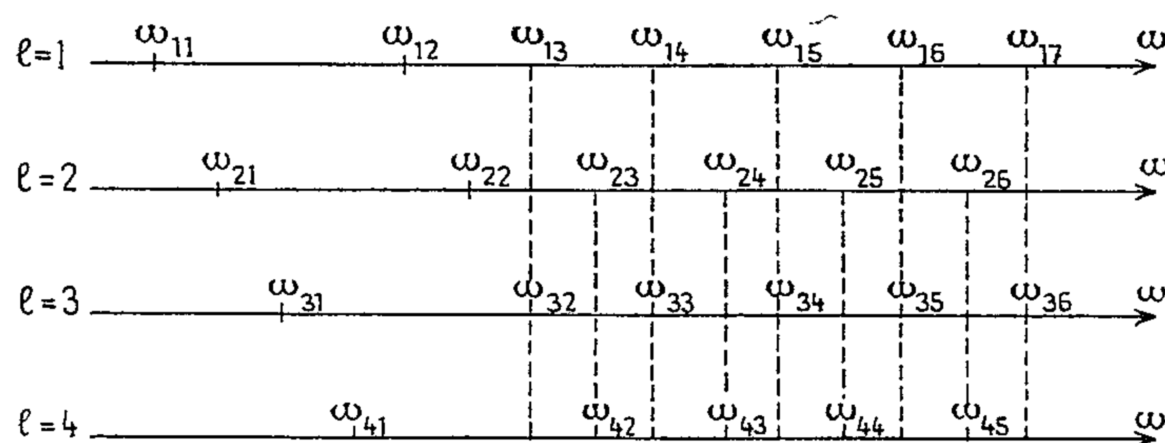


Fig. B.

surtout changement de forme sans grande perturbation de densité. Par contre les fréquences ω_{lK} pour $K \geqq 2$ sont quasi indépendantes de l pour une parité donnée de l, vu l'expression (17). C'est dire que ces fréquences correspondent à des mouvements de compression sans changement de forme de la goutte. D'ailleurs ces fréquences sont des « multiples » de C_0/R qui est l'inverse du temps de propagation le long du rayon, d'une petite perturbation.

(*) Séance du 21 avril 1965.

(*C. E. A., Centre* 5, *Service Documentation*,
B. P. n° 27, *Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les mouvements plans irrotationnels d'un fluide parfait incompressible, en repos à l'infini, en présence d'un biplan mobile.* Note (*) de M. **Pierre Capodanno**, présentée par M. Henri Villat.

Détermination complète des efforts aérodynamiques exercés sur un biplan en mouvement arbitraire et examen de quelques cas particuliers.

1. Soit dans le plan $(z)[z = x + iy]$ l'ensemble de deux profils quelconques (c) et (c') caractérisant un biplan d'envergure infinie. Une inversion complexe dont le pôle est intérieur à l'un des profils transforme l'extérieur du biplan en un domaine annulaire qu'on représente, conformément, sur une couronne circulaire du plan (Z) dont les rayons peuvent être appelés q et $1/q$ $(0 < q < 1)$ par un choix convenable de l'unité de longueur. On peut faire correspondre le point $Z = 1$ au point à l'infini du plan (z) [1]. Si Z_0 est l'homologue de l'origine O de ce plan, la transformation conforme qui fait passer de l'extérieur du biplan à la couronne est de la forme

$$z = H(Z) = \frac{Z - Z_0}{Z - 1}\left[\sum_{n=1}^{+\infty} a_{-n}Z^{-n} + a_0 + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n Z^n\right],$$

où la série entre crochets est absolument et uniformément convergente pour $q \leqq |Z| \leqq 1/q$.

2. Désignons par l et m les composantes sur les axes Ox, Oy liés au biplan, de la vitesse de O, par ω la vitesse angulaire de rotation de ces axes. Le potentiel complexe $f(z)$ doit satisfaire aux conditions aux limites :

$$\mathcal{J}f = -mx + ly - \frac{\omega}{2}(x^2 + y^2) \quad \text{sur } (c) \text{ et } (c').$$

Dans le cas où les circulations autour de (c) et (c') sont nulles, un procédé classique [1] fournit le potentiel :

$$G(Z) = l\sum_{n=1}^{+\infty}(A_n Z^n + A_{-n}Z^{-n}) + m\sum_{n=1}^{+\infty}(B_n Z^n + B_{-n}Z^{-n}) + \omega\sum_{n=1}^{+\infty}(C_n Z^n + C_{-n}Z^{-n}),$$

où les coefficients ne dépendent que de la géométrie du biplan et se calculent aisément en fonction des a_i, de Z_0 et de q.

S'il y a des circulations Γ et Γ' autour des profils, la théorie des images montre qu'il suffit d'ajouter :

$$-\frac{i\Gamma}{2\pi}\log Z + \frac{i(\Gamma + \Gamma')}{2\pi}\left[\log(Z - 1) + \sum_{n=1}^{+\infty}\frac{q^{2n}}{n(1 + q^{2n})}(Z^n + Z^{-n})\right].$$

3. On peut calculer les efforts globaux exercés par le fluide sur le biplan en utilisant les formules concernant le profil unique ([2]) et en passant au plan (Z) de la couronne.

Si l'on utilise des axes fixes O_1x_1, O_1y_1, on vérifie que l'affixe de la résultante et le moment en O_1 se mettent sous la forme de dérivées par rapport au temps.

Si $\Gamma = \Gamma' = 0$, on obtient

$$X_1 + iY_1 = -i\rho \frac{d}{dt}[(Al + Bm + C\omega)\, e^{i\theta}],$$

$$\mathfrak{M}'_{O_1} = -\rho \frac{d}{dt} \mathcal{R}[(x_0 - iy_0)(Al + Bm + C\omega)\, e^{i\theta} + A'l + B'm + C'\omega],$$

où $\theta = \widehat{O_1x_1, Ox}$, $x_0 + iy_0 =$ affixe de O dans $O_1x_1y_1$, A, B, C, A', B', C' ne dépendent que de la géométrie du biplan. Les quantités $i\rho(Al + Bm + C\omega)$ et $\rho\mathcal{R}(A'l + B'm + C'\omega)$ peuvent jouer le rôle de la résultante cinétique et du moment cinétique en O du fluide. Comme dans le cas du profil unique ([2]), on peut effectuer la réduction de ces deux formes et mettre ainsi en évidence des axes privilégiés SX, SY liés au biplan : la résultante cinétique a pour composantes sur ces axes $p\alpha\lambda$, $p\beta\mu$ (λ, μ, composantes sur SXY de la vitesse de S) et le moment cinétique en S est $p\gamma\omega$ (α, β, γ, constantes réelles).

On peut remarquer que cette réduction est possible pour un nombre quelconque de profils. Il suffit, pour le voir, de faire un calcul analogue sur les expressions des efforts déduites de l'énergie cinétique du fluide ([3]).

S'il y a des circulations autour des profils, on doit ajouter les forces de Joukowski relatives à deux points bien déterminés du biplan.

4. Dans le cas particulier de la translation uniforme, les formules se simplifient. Ainsi, la résultante (en axes Oxy) et le moment en O se mettent sous la forme

$$X + iY = i\rho(\Gamma + \Gamma')(l + im).$$

$$\mathfrak{M}'_0 = \mathcal{R}\rho[(l - im)(a\Gamma + a'\Gamma') + 2\pi b(l - im)^2],$$

où a, a', b sont des constantes.

Si les profils présentent chacun une pointe, les expressions précédentes deviennent, grâce à la condition de Joukowski, des formes quadratiques en l et m, et quand la direction de la vitesse de O varie, le support de la résultante enveloppe, en général, une parabole.

5. Dans le cas où les profils (c) et (c') sont symétriques par rapport à l'origine O, un raisonnement géométrique simple montre que :

$$H(Z) \equiv -H\left(\frac{1}{Z}\right),$$

de sorte que

$$Z_0 = -1 \qquad \text{et} \qquad a_{-n} = a_n.$$

Ceci entraîne de nombreuses simplifications dans les calculs. En particulier, dans le cas des profils à pointe, l'hypothèse de Joukowski fournit les relations :

$$\Gamma - \Gamma' = \mathrm{L}l + \mathrm{M}m,$$
$$\Gamma + \Gamma' = \Omega\omega,$$

où L, M, Ω sont des constantes réelles.

La rotation est donc uniforme et si O est fixe, les circulations sont nécessairement égales.

Dans le cas de la translation uniforme, les circulations sont opposées et, quelle que soit la vitesse de O, le torseur des efforts globaux est équivalent à un couple.

6. Remarquons enfin qu'on peut calculer les efforts du fluide sur chaque élément du biplan. Résultante et moment en O se mettent sous la forme de la somme d'une forme quadratique en Γ, Γ', l, m, ω et d'une forme linéaire en dl/dt, dm/dt, $d\omega/dt$.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) *Voir* H. Villat, *Leçons sur l'hydrodynamique.*

(2) *Voir* G. Couchet, *Mémorial des Sciences Mathématiques,* Fasc. CXXXV.,

(3) *Voir* N. J. Kotschin, I. A. Kibel et N. W. Rose, *Theoretische Hydromechanik,* Band I, p. 278-287.

(36, *rue Caraussane, Sète, Hérault.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Écoulement transsonique à grande distance d'un corps de révolution.* Note (*) de M. **Daniel Euvrard**, présentée par M. Paul Germain.

Un corps de révolution étant plongé dans un écoulement uniforme et sonique, on montre que le potentiel des vitesses à grande distance de l'obstacle peut être représenté par un développement asymptotique. Le premier terme en est la « solution homogène » introduite par Guderley [(1) et (4)], et paramétrée récemment par Fal'kovich et Chernov (3), Müller et Matschat (8). On explicite les quatre termes suivants, et l'on donne l'allure des lignes remarquables.

1. Le fluide est un gaz parfait, de constante adiabatique γ. On néglige les frottements, les échanges de chaleur et les forces de masse. A l'infini, l'écoulement est parallèle à l'axe Ox, et sonique; toutes les vitesses seront désormais rapportées à cette célérité critique. L'obstacle a des dimensions *finies*, mais une forme méridienne *quelconque.* On appelle y la coordonnée latérale, et ζ le groupement $x(\gamma+1)^{-1/3}y^{-4/7}$. Selon un procédé déjà utilisé pour un écoulement plan (2), on cherche à développer le potentiel des vitesses de perturbation Φ_P sous la forme

$$(1)\qquad \Phi_L = \Phi + \Phi^{(2)} + \ldots + \Phi^{(n)} + \ldots; \qquad \Phi = y^{-\frac{2}{7}} f(\zeta), \qquad \Phi^{(2)} = y^{p(2)} f^{(2)}(\zeta),$$
$$\Phi^{(n)} = y^{p(n)} f^{(n)}(\zeta), \qquad \ldots.$$

Φ est la solution homogène de Guderley. Fal'kovich et Chernov (3), et, simultanément, Müller et Matschat (8), ont fourni récemment un paramétrage *explicite* de la fonction $f(\zeta)$, obtenant la valeur *exacte* $4/7$ dont on n'avait jusque-là qu'une approximation numérique. Le développement (1) vaut pour les grandes valeurs de y, et les indices de puissance vont en décroissant; $p(2), \ldots, p(n)$ sont *a priori* inconnus. On porte le développement (1) dans l'équation *exacte*, quasi linéaire, de Φ_P, et l'on annule les coefficients des puissances successives de y. A chaque étape se répète le processus suivant. L'indice $p(n)$ étant connu, on voit apparaître un certain nombre $a(n)$ inférieur à $p(n)$. Dès lors, ou bien $p(n+1)$ égale $a(n)$, et $f^{(n+1)}$ vérifie une équation non homogène dont le second membre dépend des termes précédents $f, f^{(2)}, \ldots, f^{(n)}$. Ou bien $p(n+1)$ est strictement compris entre $p(n)$ et $a(n)$, $f^{(n+1)}$ vérifie une équation homogène, et $p(n+1)$ est déterminé par un problème de valeur propre. Le premier membre de toutes ces équations est *un même opérateur* $\mathcal{L}[f, f^{(n+1)}, p(n+1)]$, linéaire par rapport à $f^{(n+1)}$, et qui dépend en outre de f et de $p(n+1)$ seulement.

Le paramétrage publié en (3) et (8) peut encore s'écrire :

$$(2)\qquad \zeta = \frac{12t-5}{7t^{\frac{2}{7}}}, \qquad f = \frac{2^5}{7^3} t^{\frac{1}{7}}(12t^2 - 15t - 25).$$

En première approximation, $t = 0$ correspond au demi-axe des x négatifs, $t = 5/12$ au plan $x = 0$, $t = 5/6$ à la surface sonique, $t = 1$ (ou $\zeta = 1$) à

la surface caractéristique-limite, $\zeta = 5/4$, à la surface des cols, et $t^{(l)} = (7\sqrt{3}+12)/12$ à la face amont du choc. En aval du choc, les formules (2) demeurent valables, à condition de multiplier ζ par $-a_2^{3/7} = (\sqrt{3}-2)^{1/7}$ et f par $-a_2^{9/7}$, et de changer t en $-t$: t décroît alors de $t^{(+)} = (7\sqrt{3}-12)/12$ sur le choc à $t = 0$ sur le demi-axe des x positifs ([8]).

Pour étudier l'équation $\mathcal{L}(f, f^{(n)}, p) = 0$, on remplace alors la variable ζ par la variable t, puis l'on pose

$$f^{(n)} = t^{-\frac{p}{2}} g(t); \tag{3}$$

et $g(t)$ vérifie l'équation hypergéométrique :

$$t(1-t)g'' + [c-(a+b+1)t]g' - abg = 0,$$

$$c = 1, \qquad a = \frac{7}{10}\left[(p+1) - \sqrt{6p^2 + \frac{24}{7}p + 1}\right],$$

$$b = \frac{7}{10}\left[(p+1) + \sqrt{6p^2 + \frac{24}{7}p + 1}\right]; \qquad p < -\frac{2}{7}, \qquad a < 0, \qquad b > 0.$$

Au voisinage de $t = 0$ (c'est-à-dire de $\zeta = -\infty$), cette équation admet une solution « régulière » $g = F(a, b, c; t)$ et une solution « singulière » en $\log t$. La solution régulière correspond à un écoulement prolongeable à travers le demi-axe des x négatifs, et symétrique : $u^{(p)}$ et $v^{(p)}$ étant les composantes correspondantes de la vitesse, $u^{(p)}$ se comporte au voisinage du demi-axe des x négatifs comme $x^{(7/4)p-1}y^0$, et $v^{(p)}$ comme $x^{(7/4)p-(7/2)}y^1$.

Au voisinage de $t = 1$ (c'est-à-dire de $\zeta = 1$), l'équation en $g(t)$ admet une solution « régulière » analytique, et une solution « singulière » [en général en $(1-t)^{-(7p+2)/5}$, exceptionnellement en $\log(1-t)$].

On exige de chacun des termes du développement qu'il soit à la fois régulier pour $t = 0$ et pour $t = 1$. Lorsque l'équation est homogène, ceci ne se produit que pour certaines valeurs de p (valeurs propres) telles que a soit un entier négatif ou nul. On trouve les valeurs propres successives :

$$-\frac{6}{7}, \quad \frac{3-\sqrt{145}}{7} \approx -\frac{9{,}046}{7}, \quad -\frac{12}{7}, \quad \frac{7-\sqrt{481}}{7} \approx -\frac{14{,}9317}{7}, \quad \ldots \tag{4}$$

En raisonnant sur l'invariance par rapport à une translation des axes selon Ox, Guderley avait obtenu la première valeur propre; un calcul numérique lui avait ensuite donné des valeurs proches de $-6/7$ et de $-12/7$ [([5]), p. 318].

2. Le second terme de (1) est solution de $\mathcal{L} = 0$ pour $p = -6/7$; il est défini au *facteur k* près. Le troisième terme vérifie, pour $p = -8/7$, une équation non homogène dont il est la seule solution régulière. Le quatrième terme vérifie $\mathcal{L} = 0$ pour $p = (3-\sqrt{145})/7$, et introduit le facteur arbitraire l. Le cinquième ordre, en $y^{-10/7}$, est l'unique solution régulière d'une équation dont le second membre ne dépend que de $f^{(2)}$. Le sixième terme correspond à la fois à la valeur propre $p = -12/7$ et à un second membre; il est la somme de la fonction propre $\bar{f}^{(6)}$ définie

au facteur m près, et d'une solution particulière $k f_0^{(6)}$, proportionnelle à k, de l'équation complète. Le septième ordre, enfin, est l'unique solution régulière d'une équation dont le second membre ne dépend que de $f^{(2)}$ et de $f^{(4)}$. On étudierait de même la suite du développement; *si l'on admet qu'on peut toujours trouver une solution régulière des équations non homogènes, c'est-à-dire « si le développement existe, on sait le trouver »*. Finalement, les résultats sont particulièrement simples :

$$(5)\quad \begin{cases} p(2) = -6.7^{-1}; \quad p(3) = -8.7^{-1}; \quad p(4) = (3-\sqrt{145}).7^{-1}; \\ p(5) = -10.7^{-1}; \quad p(6) = -12.7^{-1}; \\ p(7) = (-1-\sqrt{145}).7^{-1}; \quad p(8) = -14.7^{-1}; \\ f^{(2)} = k f'; \quad f^{(3)} = 14^{-1}.(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}}.f'[(-2\gamma+9)f - 2(2\gamma+5)\zeta f']; \\ f^{(4)} = l.t^{\frac{\sqrt{145}-3}{14}}.[1 + 2.5^{-1}.(\sqrt{145}-20)t + 3.10^{-1}.(43-3\sqrt{145})t^2]; \\ f^{(5)} = k.2^{-1}.f'^{(2)} = k^2.2^{-1}.f''; \\ f^{(6)} = k f_0^{(6)}(t,\gamma) + m \bar{f}_0^{(6)}, \quad \bar{f}^{(6)} = t^{\frac{6}{7}}.(1-t)^2.(1-4t); \quad f^{(7)} = k f'^{(4)}; \quad \ldots \end{cases}$$

Les dérivations ($'$) s'entendent par rapport à ζ. Le troisième ordre s'écrit encore :

$$\Phi^{(3)} = \frac{1}{2}\left(\gamma + \frac{5}{2}\right) y \Phi_x \Phi_y + \Phi\Phi_x.$$

Pour $\gamma = 5/2$, le gaz parfait et le fluide fictif de Tricomi pour le potentiel de Legendre voient leurs développement coïncider jusqu'au septième ordre inclus. Pour $\gamma = -5/2$, $\Phi^{(3)}$ se réduit à $\Phi\Phi_x$.

On remarque que, dans le cas d'un écoulement plan ([2]), le second terme du développement s'écrit :

$$\Phi^{*} = \frac{1}{5}\left[\left(\gamma + \frac{5}{2}\right) y \Phi_x \Phi_y - \left(\gamma - \frac{5}{2}\right) \Phi\Phi_x\right].$$

Φ^{*} se réduit à $y\Phi_x\Phi_y$ pour $\gamma = 5/2$, et à $\Phi\Phi_x$ pour $\gamma = -5/2$. Tous ces résultats présentent une forte analogie avec ceux de la théorie du second ordre exposée en subsonique par Van Dyke ([9]) et Hayes ([6]), et développée actuellement en transsonique par Hayes ([7]).

3. On cherche à écrire les équations des surfaces remarquables (surface sonique, surface caractéristique-limite, surface des cols) sous la forme commune :

$$(6)\qquad \zeta = \zeta_0\left[1 + a y^{-\frac{4}{7}} + b y^{-\frac{6}{7}} + c y^{\frac{3-\sqrt{145}}{7}} + d y^{-\frac{8}{7}} + e y^{-\frac{10}{7}} + f y^{\frac{1-\sqrt{145}}{7}} + \ldots\right],$$

(1) et (6) présentant la même structure. Dans les trois cas, on trouve $d = f = 0$, et l'on peut écrire e sous la forme $k\,B(\gamma) + m\,C$. On obtient finalement :

pour la surface sonique :

$$\zeta_0 = 2^{\frac{2}{7}}.3^{\frac{2}{7}}.5^{\frac{4}{7}}.7^{-1}, \qquad a = -2^{-\frac{2}{7}}.3^{-\frac{2}{7}}.5^{-\frac{5}{7}}.7.k,$$
$$b = 2^{\frac{18}{7}}.3^{-\frac{10}{7}}.5^{\frac{10}{7}}.7^{-2}.(9-2\gamma).(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}},$$
$$c = -(5.6^{-1})^{\frac{\sqrt{145}-3}{14}}.2^{-\frac{27}{7}}.3^{-\frac{6}{7}}.5^{-\frac{15}{7}}.7^2.(158-13\sqrt{145}).l;$$

pour la surface caractéristique-limite :

$$\zeta_0 = 1, \qquad a = -k, \qquad b = 2^5 . 7^{-3} . (23 - 2\gamma) . (\gamma + 1)^{-\frac{1}{3}},$$
$$c = -2^{-5} . 5^{-2} . 7^2 . 29^{-1} . (159\sqrt{145} - 1769)\, l;$$

pour la surface des cols :

$$\zeta_0 = 2^{\frac{11}{7}} . 5^{\frac{5}{7}} . 7^{-1}, \qquad a = -2^{-\frac{11}{7}} . 5^{-\frac{5}{7}} . 7 . k, \qquad b = 2^{\frac{15}{7}} . 5^{\frac{10}{7}} . 7^{-3} . (19 + 2\gamma) . (\gamma + 1)^{-\frac{1}{3}},$$
$$c = -(5 . 4^{-1})^{\frac{\sqrt{145} - 3}{14}} . 2^{-\frac{54}{7}} . 3^{-1} . 5^{-\frac{15}{7}} . 7^2 . (185\sqrt{145} - 2017)\, l.$$

Les surfaces remarquables sont intrinsèques; d'après (6), translater les axes parallèlement à Ox revient à modifier seulement la constante k; les coefficients d et f ne pouvaient donc qu'être nuls. Et, la forme du développement (1) devant rester invariante dans une telle translation, on pouvait prévoir certaines des relations (5).

4. En aval du choc, le tourbillon est d'ordre $y^{-25/7}$. On écrit, *a priori*, un *développement du potentiel* Φ_P du type (1), *avec les mêmes indices de puissance*, mais *valable* seulement *jusqu'au* 7e *ordre inclus*. Simultanément, on cherche un choc du type :

$$\zeta = \zeta_c\left(1 + a_c y^{-\frac{4}{7}} + b_c y^{-\frac{6}{7}} + c_c y^{\frac{5-\sqrt{145}}{7}} + d_c y^{-\frac{8}{7}} + e_c y^{-\frac{10}{7}} + f_c y^{\frac{1-\sqrt{145}}{7}} + \ldots\right),$$
$$\zeta_c = 2 . 3^{\frac{1}{7}} . (\sqrt{3} - 1)^{\frac{1}{7}}.$$

Les fonctions $f^{(2)}, \ldots, f^{(7)}$ en aval du choc s'obtiennent simplement à partir des expressions correspondantes de l'écoulement amont : on change t en $-t$, k en $k_2 . k$, l en $l_2 . l$ et m en $m_2 . m$, on multiplie $f^{(3)}$ par $-a_2^{15/7} = (\sqrt{3} - 2)^{5/7}$ et $f_0^{(6)}$ par $a_2^{6/7}$. Mais $f^{(3)}$, $f^{(5)}$ et $f^{(7)}$ contiennent, en outre, *la solution de* $\mathcal{L} = 0$, définie à un facteur près (q, r et s respectivement), *régulière sur le demi-axe des x positifs*. Les douze inconnues sont k_2, l_2 et m_2, q r et s, et les six coefficients du choc. Les deux relations classiques des chocs fournissent ici douze équations. A chaque ordre du développement correspond un système découplé de deux équations à deux inconnues. On trouve $r = s = 0$, et $d_c = f_c = 0$; par contre, q est non nul, et il lui correspond une série hypergéométrique non dégénérée. En particulier, on obtient :

$$k_2 = 1, \qquad \zeta_c a_c = -k.$$

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) D. T. Barish et K. G. Guderley, *J. Aero. Sc.*, 20, 1953, p. 491.
(2) D. Euvrard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1851.
(3) S. V. Fal'kovich et I. A. Chernov, *P. M. M.*, 28, Number 2, 1964, p. 342.
(4) P. Germain, *Progress in Aeronautical Sciences*, V, Pergamon Press, 1964, p. 143.
(5) K. G. Guderley, *Theory of transonic flow*, Pergamon Press, 1962.
(6) W. Hayes, *J. Aero. Sc.*, 22, 1955, p. 284.
(7) W. Hayes, *Journal de Mécanique* (sous presse).
(8) E. A. Müller et K. Matschat, *Congrès de Mécanique de München*, 1964.
(9) M. D. Van Dyke, *N. A. C. A. T. N.*, 3390, 1955.

(*Institut H. Poincaré, Département de Mécanique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude des réseaux maillés.* Note (*) de MM. **Yves Labye** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Les notations utilisées sont les mêmes que celles d'une Note précédente (1). Le sens de parcours d'un élément C_j appartenant à un ensemble non maillé isolé, d'extrémités N et N', tel que $\overrightarrow{NN'}$ et l'un quelconque des arcs $\overset{\frown}{NN'}$ soient de même sens, est toujours $\overrightarrow{NN'}$, car pour un tel élément, il y a un chemin unique joignant N à N' sur l'un quelconque des arcs $\overset{\frown}{NN'}$. On a ainsi

$$\frac{d(Z_N - Z_{N'})}{dQ} > 0.$$

La correspondance $(Z_N - Z_{N'}) \rightleftharpoons Q$ est donc biunivoque. Q_i étant le débit sur NN', on a

$$Q - Q_i = \text{C}^{\text{te}}, \qquad \text{donc} \quad \frac{d(Z_N - Z_{N'})}{dQ_i} > 0,$$

ce qui montre que tout élément non maillé intérieur ou terminal, même muni de dérivations comportant elle-mêmes des éléments maillés, ou des points de départ de réseaux quelconques, est équivalent à un tronçon. On a $dQ_i/dQ > 0$ et pour un autre élément noté j du même type, $dQ_j/dQ > 0$. Par suite, i et j étant deux éléments non maillés quelconques, les correspondances $Q \rightleftharpoons Q_i$, $Q \rightleftharpoons Q_j$, $Q_i \rightleftharpoons Q_j$ sont biunivoques. On a souvent intérêt pour calculer H(Q) de remplacer les éléments maillés intérieurs et les sous-réseaux complexes par un tronçon équivalent d'extrémité O, si par démaillage en O, on obtient un réseau ramifié. Si deux tronçons $(O - B)_k$ et $(O - B)_r$ ont les mêmes extrémités, on peut les remplacer par le tronçon unique $(O - B_R)$ vérifiant

$$J_R(Q_R) = J_r(Q_r) + J_k(Q_k) \qquad \text{et} \qquad Q_R = Q_r + Q_k,$$

avec

$$J'_R(Q_R) = \frac{J'_k(Q_k) \cdot J'_r(Q_r)}{J'_k(Q_k) + J'_r(Q_r)} > 0.$$

Comme deux tronçons en série i et j peuvent être remplacés par le tronçon $i + j$ tel que

$$J_{i+j}(Q_j) = J_i(Q_i) + J_j(Q_j) \qquad \text{ou} \qquad J'_{i+j}(Q_j) = J'_i(Q_i) + J'_j(Q_j) > 0,$$

une succession d'additions en série et en dérivation donnera H(Q). On applique ainsi le procédé des conduites équivalentes.

Pour un tronçon i appartenant à un élément maillé, on a, si P et P' sont ses extrémités

$$\frac{dZ_p}{dQ} < 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{dZ_{p'}}{dQ} < 0$$

à une valeur de Q correspond une seule valeur de Z_p et une seule valeur de $Z_{p'}$ et par suite une seule valeur de $Z_p - Z_{p'}$. La correspondance $(Z_p - Z_{p'}) \rightleftharpoons Q_i$ est biunivoque puisque pour ce tronçon i, on a

$$\frac{d(Z_p - Z_{p'})}{dQ} = J'_i(Q_i) > 0.$$

Donc, à une valeur de Q correspond une seule valeur de Q_i. Mais, en général, les correspondances $Q \to Q_i$, $Z_{N'} \to Q_i$ sont seulement univoques

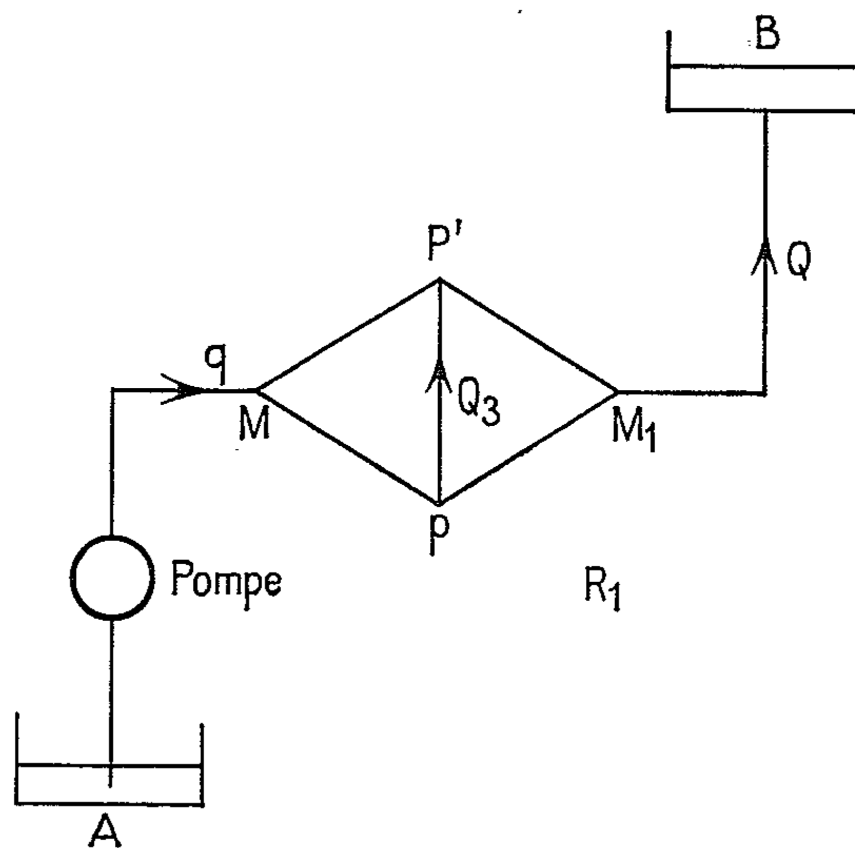


Fig. 1.

si i appartient à un réseau maillé. Les réseaux symétriques fournissent un autre type de correspondance non biunivoque. Considérons les réseaux R_1 et R_2 (*fig.* 1 et 2) qui admettent les droites $M - M_1$ et $M' - M'_1$ comme axes de symétrie, tant en ce qui concerne les longueurs des tronçons que

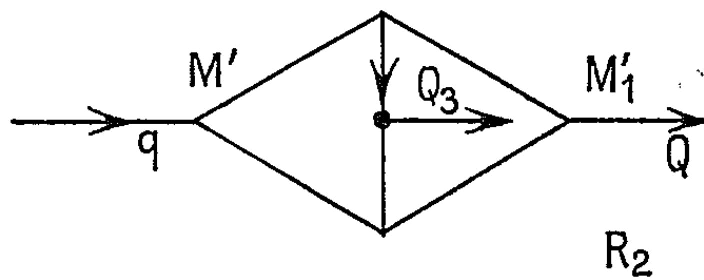


Fig. 2.

les diamètres (symétrie géométrique). On aura quel que soit q, par raison de symétrie $Z_p = Z_{p'}$ et, par suite,

$$Q_3 = 0 \quad \text{pour} \quad R_1,$$

$$Q_3 = \frac{q_3}{2} \quad \text{pour } R_2.$$

Donc, à ces deux valeurs de Q_3 correspondent non une seule valeur de q, donc de Q, mais une infinité. Ceci établit donc pour un réseau maillé symétrique l'univocité des correspondances. Notons d'ailleurs que la symétrie hydraulique donnerait le même résultat.

On peut ainsi se demander si, en dehors de ces cas particuliers, les correspondances $Q \rightleftharpoons Q_i$ sont biunivoques pour des tronçons de réseaux maillés. Il n'en est rien. Considérons, en effet, le réseau de la figure 3.

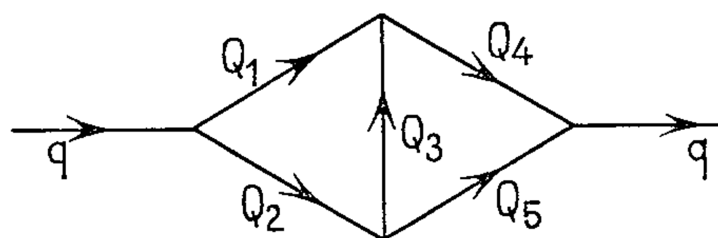


Fig. 3.

Les équations d'équilibre des nœuds et des mailles permet de déterminer les dQ_i/dq qui prennent les valeurs suivantes où J'_i symbolise $J'_i(Q_i) > 0$:

$$\frac{dQ_1}{dq} = \frac{J'_3[J'_5 - J'_2] + J'_2[J'_4 + J'_5]}{D}, \qquad \frac{dQ_2}{dq} = \frac{J'_3[J'_4 - J'_1] + J'_1[J'_4 + J'_5]}{D},$$

$$\frac{dQ_3}{dq} = \frac{J'_1 J'_5 - J'_2 J'_4}{D}, \qquad D = -[J'_3(J'_1 + J'_2 + J'_3 + J'_4) + (J'_1 + J'_2)(J'_4 + J'_5)],$$

$$\frac{dQ_4}{dq} = \frac{[J'_1 + J'_2 + J'_3]J'_5 + J'_2 J'_3}{D}, \qquad \frac{dQ_5}{dq} = \frac{[J'_1 + J'_2 + J'_3]J'_4 + J'_1 J'_3}{D},$$

D ne s'annulant jamais. On a

$$\frac{dQ_3}{dq} = 0 \qquad \text{pour} \quad J'_1 J'_5 - J'_2 J'_4 = 0.$$

Il est facile de déterminer les valeurs de Q_i qui vérifient cette relation avec $J'_1 \neq J'_2$, ce qui entraîne que le réseau ne peut pas être hydrauliquement symétrique.

Ceci est dû au fait que, dans les équations d'équilibre, figurent seulement les J_i et non les J'_i. On aura par dérivation pour les valeurs Q_i annulant dQ_3/dq

$$\frac{d^2Q_3}{dq^2} = \left[J''_1 J'_5 \frac{dQ_1}{dq} + J''_5 J'_1 \frac{dQ_5}{dq} - J''_2 J'_4 \frac{dQ_2}{dq} - J''_4 J'_2 \frac{dQ_4}{dq} \right] \frac{1}{D} = G(J'_1, J'_2, J'_3, J'_4).$$

Or, dans le cas général, il y a une probabilité nulle pour que les Q_i annulant $J'_1 J'_5 - J'_2 J'_4$ annulent également G. Pour la valeur $q = q_0$ correspondante, on aura

$$\frac{dQ_3}{dq} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2Q_3}{dq^2} \neq 0.$$

Cette valeur de q_0 ne donnant pas un point d'inflexion pour $Q_3(q)$, l'équation $Q_3 = a$ aura deux solutions $q_0 + \alpha_1$ et $q_0 - \alpha_2$ si a est voisin de la valeur Q_3 annulant dQ_3/dq.

Ainsi, on peut réaliser un réseau où la loi $J_i(Q) = J_i Q^2$ est valable pour

$$Q_1 = -Q_3 = Q_5 = 1,$$
$$Q_2 = Q_4 = 2,$$

avec

$$J_1 = J_3 = J_5 = 2,$$
$$J_2 = J_4 = 1.$$

Pour les valeurs Q_i ci-dessus, le réseau est équilibré pour $q = 3$ et l'on a dans ce cas

$$\frac{dQ_3}{dq} = 0, \qquad \frac{d^2Q_3}{dq^2} < 0.$$

Pour $Q_3 = -1 - \mu$ avec μ positif assez petit, nous aurons deux valeurs de q :

$$q_a < 3 \quad \text{et} \quad q_b > 3 \quad (\textit{fig. } 4)$$

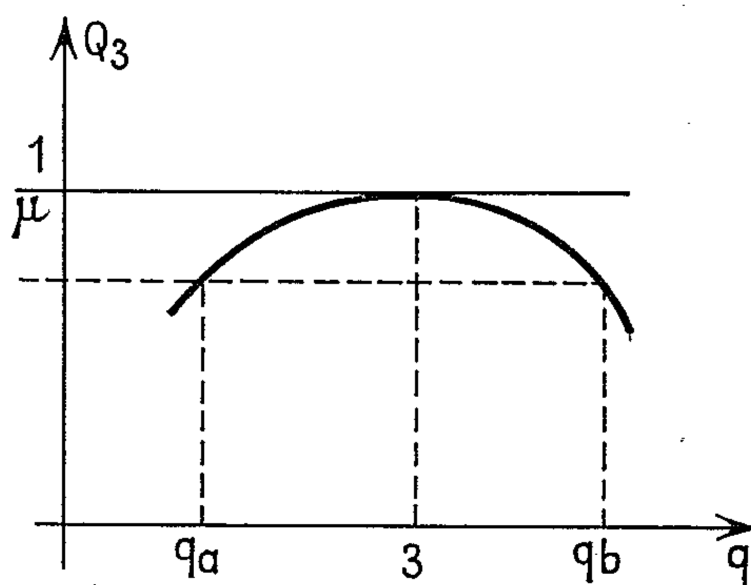


Fig. 4.

On peut noter que, pour un réseau ayant n nœuds et m maillés, on a $dQ_i/dq = N_i/D_i$, où N_i et D_i sont des polynomes homogènes de degré $(m - n)$ par rapport aux J'_j.

(*) Séance du 10 mai 1965.
(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4428.

(*Laboratoires d'Hydraulique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HYDRAULIQUE. — *Considérations sur le calcul des surpressions dans les conduites provoquées par des manœuvres graduelles.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une conduite à caractéristique unique (*fig.* 1), les équations générales classiques du mouvement transitoire sont :

(1) $$\frac{\partial v}{\partial t} = g\frac{\partial H}{\partial X} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = fg\frac{\partial H}{\partial X},$$

(2) $$\frac{\partial v}{\partial X} = \frac{g}{a^2}\frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial Q}{\partial X} = \frac{g}{a^2}F\frac{\partial H}{\partial t}.$$

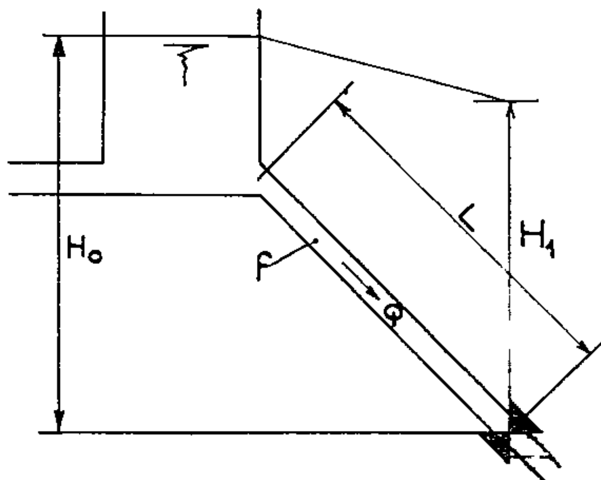


Fig. 1.

Avec les variables réduites suivantes :

$$q = \frac{Q}{Q_0}, \qquad h = \frac{H}{H_0} = \xi + 1, \qquad x' = \frac{X}{L} \quad \text{et} \quad t' = \frac{t}{T},$$

il vient

(1') $$\frac{\partial q}{\partial x'} = \frac{gfLH_0}{a^2 Q_0 T}\frac{\partial h}{\partial t'}$$

et

(2') $$\frac{\partial q}{\partial t'} = \frac{TfgH_0}{Q_0 L}\frac{\partial h}{\partial x}.$$

Choisissons $T = LQ_0/fg\,H_0$, d'où

$$\frac{T}{\theta} = \frac{aV_0}{gH_0} = \frac{\xi_0}{H_0} \quad \text{puisque} \quad \theta = \frac{L}{a};$$

ξ_0 étant la surpression due à la coupure brusque du débit nominal;
θ la durée d'un aller d'onde le long de la conduite.

Posons

$$\varepsilon = \frac{gfLH_0}{a_2 Q_0 T} = \left(\frac{gH_0}{aV_0}\right)^2,$$

d'où

(1'') $$\frac{\partial q}{\partial t'} = \frac{\partial h}{\partial x'}$$

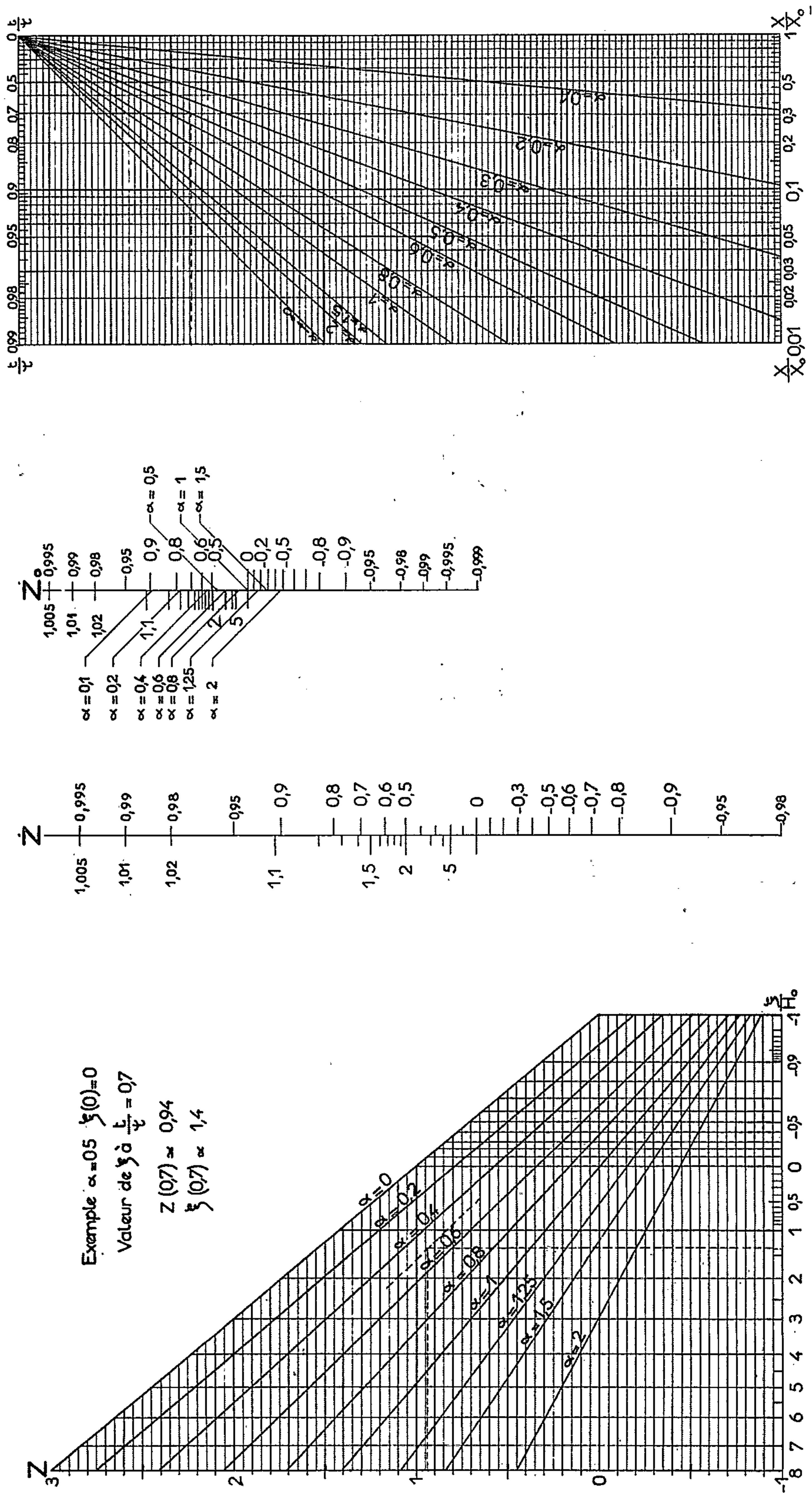


Fig. 2.

et

$$(2'') \qquad \frac{\partial q}{\partial x'} = \varepsilon \frac{\partial h}{\partial t'}.$$

Dans le cas d'usines de moyennes et basses chutes H_0 est faible devant la surpression $a V_0/g$ donc ε est négligeable devant l'unité.

Lors de fermetures graduelles, la durée de manœuvre τ largement supérieur à θ, est de l'ordre de T qui peut donc constituer raisonnablement l'échelle des temps.

Dans ces conditions l'équation ($2''$) se réduit à : $\partial q/\partial x = 0$

Ainsi on peut intégrer à t constant l'équation (1) d'où

$$\frac{L}{gf}\frac{dQ}{dt} = \int_1^0 dH = H_0 - H_1.$$

La solution de cette équation constitue en somme le développement asymptotique extérieur du problème.

Si la condition à la limite aval est

$$(3) \qquad Q = mS\sqrt{2gH_1}, \qquad \text{avec} \quad m = m(t)$$

il vient

$$(4) \qquad \frac{L}{gf}\frac{dQ}{dt} + \frac{Q^2}{m^2 2gS^2} = H_0$$

Nous avons effectué l'intégration de cette équation dans plusieurs cas :

— fermeture assurant une variation linéaire de m en fonction du temps;

— manœuvre bi-linéaire;

— loi de manœuvre de la forme $m = m_0[1-(t/\tau)]^n$;

— écoulement avec influence des pertes de charge.

Dans le cas de manœuvres dites linéaires, l'hypothèse de base est alors

$$m = m_0\left(1 - \frac{t}{\tau}\right) dt = -\tau\frac{dm}{m_0},$$

il vient

$$-\frac{m_0 L}{gf}\frac{dQ}{\tau\, dm} + \frac{Q^2}{m^2 2gS^2} = H_0$$

Utilisons des valeurs réduites $q = Q/Q_0$ et $x = m/m_0$ en considérant la grandeur de référence $Q_0 = m_0 S\sqrt{2gH_0}$, il vient

$$(5) \qquad A\frac{dq}{dx} = \frac{q_2}{x^2} - 1,$$

en posant

$$\frac{LQ_0}{\tau g f H_0} = A = 2\alpha.$$

Par le changement de variable $y = q/x = \sqrt{H_1/H_0}$ on obtient après intégration

$$(6) \qquad \operatorname{Log}\frac{x}{x_0} = \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}}\operatorname{Log}\left[\frac{y-\alpha-\sqrt{1+\alpha^2}}{y-\alpha+\sqrt{1+\alpha^2}}\,\frac{y_0-\alpha+\sqrt{1+\alpha^2}}{y_0-\alpha-\sqrt{1+\alpha^2}}\right],$$

. . . .

soit encore avec $Z = (y - \alpha)/\sqrt{1+\alpha^2}$,

$$\frac{\sqrt{1+\alpha^2}}{2\alpha}\,\mathrm{Log}\,\frac{x}{x_0} = \mathrm{argth}\,Z - \mathrm{argth}\,Z_0.$$

Cette relation donne immédiatement le principe de l'abaque de calcul à points alignés présenté sur la figure 2 qui fournit la valeur de la surpression relative $\xi = y^2 - 1$.

La valeur maximale de la surpression peut d'ailleurs être déduite directement de l'équation différentielle, $\xi = 2\alpha\left(\alpha + \sqrt{1+\alpha^2}\right)$.

Nous avons comparé les valeurs de la surpression données par cette expression très simple avec celles indiquées par les abaques publiés par M. Escande. La concordance est excellente pour $t > 2{,}5\ \Theta$.

Le paramètre A peut s'exprimer en fonction de paramètres plus habituels. En effet :

$$A = \frac{LQ_0}{\tau g f H} = \frac{aQ_0}{fgH_0}\,\frac{L}{a\tau} = \frac{\xi_0}{H_0}\,\frac{\theta}{\tau}.$$

La restriction d'emploi de la formule pour les valeurs $\xi_0/H_0 \geqq 2$ s'explique par le fait que, la méthode qui est ici exacte est une méthode discrète d'intégration du premier ordre (méthode de Bergeron), et pour $\xi_0/H_0 < 2$, la courbure des lignes intégrales obtenues par une méthode d'ordre supérieur (telle que celle que nous employons) entraîne des valeurs trop faibles pour la surpression initiale.

Cette contrainte $\xi_0/H_0 > 2$ (qui équivaut à $aQ_0/fgH_0 > 2$) montre que les résultats obtenus ne sont valables que pour des usines de moyennes et basses chutes. En général V_0 est de l'ordre de 5 m/s, il faut donc $H_0 < 250$ m.

L'obtention de la formule analytique (6) permet d'étudier facilement les manœuvres partielles et les fermetures constituées de manœuvres linéaires successives avec variation de la constante de temps.

En particulier, nous avons étudié les fermetures bilinéaires et nous avons construit un abaque qui permet de déterminer le rapport τ_1/τ_2 provoquant pendant la seconde partie de la fermeture une surpression étale.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) L. Escande, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 692.

(2) Ch. Jaeger, *Théorie générale du coup de bélier*, Dunod, Paris, p. 28.

(*Institut de Mécanique des Fluides,
2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur le résultat de l'interaction mutuelle des véhicules et d'une chaussée, à la suite d'un grand nombre de passages.* Note (*) de M. **Marcel Davin**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré dans quelles conditions la formation d'ondulations sur une chaussée meuble peut s'expliquer, quand tous les passages de véhicules sont identiques (mêmes caractéristiques des véhicules, même vitesse et même trajectoire). Nous nous proposons d'étudier l'effet de passages ayant des caractéristiques variées.

Les paramètres de notre problème qui sont sujets aux plus fortes variations sont la vitesse, la « dureté » des pneus et la masse non suspendue. Jeuffroy [2] avait fait observer que certaines corrélations entre dureté des ressorts et masse suspendue, résultant des sujétions qui s'imposent à la construction automobile, diminuent sensiblement la variance de la période d'oscillation propre de la masse suspendue; il semble en être de même de la masse non suspendue.

Une étude complète ferait intervenir les distributions en probabilité de tous les paramètres avec leurs corrélations. Nous nous contentons de faire varier le paramètre a de l'opérateur différentiel D défini dans notre Note précédente. Bien qu'il soit essentiellement positif, nous l'avons supposé distribué suivant une loi normale, mais en choisissant les paramètres de cette loi de telle façon que la probabilité attribuée aux valeurs négatives soit négligeable (moins de 1 $^0/_{00}$). Cela permet encore de fixer l'écart quadratique moyen à près du tiers de la moyenne. Nous avons ainsi posé

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \Pr(\alpha < a < \alpha + d\alpha) = \dfrac{e^{-\frac{\alpha-\alpha_0}{2\nu}}}{\sqrt{2\pi\nu}}, \\ \text{avec}\quad \alpha_0 = \dfrac{0,4}{4\pi^2} \neq 0,1 \quad \text{(valeur donnée à } a \text{ dans la Note précédente)}, \\ \nu = 0,00001. \end{array}\right.$$

La fonction $\varphi\psi\chi + 1$, explicitée par la formule de notre Note précédente, peut s'écrire, a étant mis en évidence,

$$(2)\qquad \frac{\mathcal{A}}{4\pi^2\xi^2 a + \mathcal{B}} + 1 \qquad \text{ou} \qquad \frac{4\pi^2\xi^2 a + \mathcal{A} + \mathcal{B}}{4\pi^2\xi^2 a + \mathcal{B}},$$

$\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ sont certaines fonctions de ξ.

La dérivée logarithmique de $\varphi\psi\chi + 1$ par rapport à ξ si l'on pose $d\mathcal{A}/d\xi = \mathcal{A}'$ et $d\mathcal{B}/d\xi = \mathcal{B}'$, peut s'écrire

$$(3)\qquad \frac{\mathcal{A}' + \mathcal{B}' - \frac{2}{\xi}(\mathcal{A} + \mathcal{B})}{4\pi^2\xi^2 a + \mathcal{A} + \mathcal{B}} - \frac{\mathcal{B}' - \frac{2}{\xi}\mathcal{B}}{4\pi^2\xi^2 a + \mathcal{B}}.$$

La dérivée logarithmique du produit des différents facteurs $(\varphi_n \psi_n \chi_n + 1)$ est la somme des dérivées logarithmiques exprimées ci-dessus, avec les différentes valeurs a_n de a en fonction de n qui représente l'ordre chronologique du passage considéré [on signale ici que, les opérations sur les fonctions de profil $y_n(x)$ étant des convolutions successives — et celles sur leurs transformées $\eta_n(\xi)$ des multiplications successives — l'ordre de succession des passages n'a pas d'influence sur le résultat final; il n'en serait pas de même pour des passages sur des trajectoires différentes].

Or la moyenne arithmétique d'un grand nombre n de termes de la forme

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{D} a + \mathcal{F}},$$

où a est une variable aléatoire répartie suivant une loi, converge en probabilité vers l'espérance mathématique de $\mathcal{E}/(\mathcal{D} a + \mathcal{F})$ dans cette loi, c'est-à-dire, pour la loi normale définie par la formule (1), vers l'intégrale suivante, si elle a un sens,

$$(4) \qquad \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathcal{E}\, e^{-\frac{(\alpha-\alpha_0)^2}{2\nu}}}{\mathcal{D}\alpha + \mathcal{F}}\, d\alpha.$$

Nous posons $(\alpha - \alpha_0)/\sqrt{\nu} = \alpha'$ et $-(\mathcal{D}\alpha_0 + \mathcal{F})/\mathcal{D}\sqrt{\nu} = \alpha'_0$ et l'intégrale devient

$$(4\ bis) \qquad \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{D}\sqrt{2\pi\nu}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\alpha'^2}{2\nu}}\, d\alpha'}{\alpha' - \alpha'_0},$$

α'_0 étant complexe elle a un sens. Elle peut même se calculer mathématiquement. Elle est égale à

$$(5) \qquad \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{D}(\alpha' - \alpha'_0)} \star \frac{e^{-\frac{\alpha'^2}{2\nu}}}{\sqrt{2\pi\nu}} \right) \quad \text{pour} \quad \alpha' = 0.$$

Les transformées de Fourier de ces deux facteurs de convolution sont respectivement (Y, fonction d'Heaviside)

$$(6) \qquad \pm \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{D}} 2\pi i e^{-2\pi i \xi_0 t} \times \mathrm{Y}[-t\, \mathcal{I}(\xi_0)] \quad \text{et} \quad e^{-2\pi^2 \nu t^2}.$$

Leur produit est la transformée du produit de convolution; son intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ est la valeur prise par ce produit de convolution pour $\alpha' = 0$; elle est facilement calculable.

On trouve

$$(7) \qquad \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{D}\sqrt{\nu}} \begin{cases} +\sqrt{2\pi}\, i e^{-\frac{\alpha_0'^2}{2}} \mathrm{F}(\alpha'_0 i) & \text{si} \quad \mathcal{I}(\alpha'_0) > 0, \\ -\sqrt{2\pi}\, i e^{-\frac{\alpha_0'^2}{2}} \mathrm{F}(-\alpha'_0 i) & \text{si} \quad \mathcal{I}(\alpha'_0) < 0, \end{cases}$$

$F(z)$ étant la fonction $(1/\sqrt{2\pi})\int_{-\infty}^{z} e^{-z^2/2}\,dz$ (fonction de répartition de la variable normale réduite) et $\mathcal{I}(z)$ représentant le facteur de i dans la partie imaginaire de z. On peut d'ailleurs écrire le résultat sous la forme

$$(8)\qquad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{D}\alpha_0 + \mathcal{F}} [-\alpha'_0\, i\zeta(\pm \alpha'_0\, i)], \\ & \text{avec}\quad \zeta(z) = \frac{F(x)}{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}} = \frac{F(z)}{\frac{d}{dz}F(z)}, \end{aligned} \right.$$

le signe devant $\alpha'_0 i$ étant choisi de manière que l'argument de la fonction ζ ait sa partie réelle négative.

La fonction $\zeta(z)$ a trois propriétés importantes :

1° Elle est équivalente à $-1/z$ pour les valeurs de z dont l'argument (au sens de la théorie des nombres complexes) est compris entre $\pi/2$ et $3\pi/2$ et dont le module tend vers l'infini;

2° Elle satisfait l'équation différentielle

$$(9)\qquad \frac{d\zeta(z)}{dz} = 1 + z\zeta(z)$$

qui permet de calculer par récurrence toutes les dérivées successives en un point z où l'on connaît déjà $\zeta(z)$;

3° De toutes les fonctions qui satisfont ladite équation différentielle, elle est la seule dont la valeur et celle des dérivées successives en un point forment une suite régulière. Cette propriété permet un calcul assez rapide de $\zeta(z)$ pour une valeur isolée de z.

La première propriété montre que le facteur entre crochets, dans (8) tend toujours vers l'unité si le module de α'_0 tend vers l'infini, c'est-à-dire si la variance tend vers zéro. Mais, de plus, dès que α'_0 n'est pas trop petit, elle est assez voisine de l'unité. Grâce à quoi, les conclusions de notre Note précédente subsistent approximativement, dans la présente application numérique.

$\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$, et par conséquent $\mathcal{D}$, $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$, dans chacune des fractions de l'expression (3) sont des fonctions de ξ. Nous les avons calculées pour $\lambda = 7$, $\alpha = \alpha_0$ et pour $\xi = 1,1$; 1,2 et 1,3 ainsi que les espérances mathématiques desdites fractions lorsque a suit la loi normale définie par (1)

ξ.....	1,1.	1,2.	1,3.
1re fraction ($\alpha = \alpha_0$)...	$-2,2076 + 0,9556\,i$	$-2,1683 + 1,1342\,i$	$-2,1106 + 1,3744\,i$
2e » (»)...	$+2,4134 - 1,2672\,i$	$+2,1871 - 1,5060\,i$	$-1,8890 - 1,7494\,i$
$L(\varphi\psi\chi + 1)$........	$+0,2058 - 0,3116\,i$	$+0,0188 - 0,3718\,i$	$-0,2216 - 0,3750$

Si a suit la loi normale, l'espérance mathématique de $L(\varphi\psi\chi + 1)$ s'obtient par addition des deux fractions multipliées par $-z_1\zeta(z_1)$, $-z_2\zeta(z_2)$.

z_1	$-3,6207 + 5,0658\,i$	$-3,3156 + 3,7456\,i$	$-3,0317 + 2,6676\,i$
$-z_1\zeta(z_1)$	$1,00654 - 0,02539\,i$	$0,99942 - 0,04050\,i$	$0,98330 - 0,05579\,i$
z_2	$-2,9126 + 3,4572\,i$	$-2,6700 + 2,4001\,i$	$-2,4645 + 1,5776\,i$
$-z_2\zeta(z_2)$	$1,00123 - 0,4894\,i$	$0,97803 - 0,06907\,i$	$0,94024 - 0,07757\,i$

D'où

$E[L(\varphi\psi\chi + 1)]$	$0,1565 - 0,3690\,i$	$-0,0860 - 0,4026\,i$	$-0,3583 - 0,3222\,i$

La partie réelle change de signe pour $\xi = 1,165$ environ au lieu de $\xi = 1,206$; d'où une légère augmentation de la longueur d'onde des rides. La dérivée seconde logarithmique moyenne reste négative avec légère augmentation en valeur absolue (étalement un peu plus rapide des ondes). La partie imaginaire de la dérivée logarithmique moyenne augmente légèrement (avance un peu plus rapide du milieu du train d'ondes). La rapidité de formation des ondes est mesurée par $\operatorname{Log} C$ qui ne se déduit pas des calculs ci-dessus. Mais dans un cas de même variance (deux valeurs équiprobables $\alpha_0 \pm \sqrt{\rho}$ du paramètre a) nous avons trouvé une diminution de $\operatorname{Log} C$ atteignant seulement 2,5 %. L'apparition du phénomène est à peine retardée.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4432.

(2) *Via*, n° 19, 1953, p. 18-24.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, boulevard Lefebvre, Paris 15e.*)

AUTOMATIQUE. — *Note sur la stabilité des équations conservatives associées.* Note (*) de M. **Olgierd Palusinski**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons l'équation différentielle linéaire d'ordre n à coefficients constants

(1) $$a_0 x^{(n)} + a_1 x^{(n-1)} + a_2 x^{(n-2)} + \dots = 0$$

et supposons-la stable, i. e. que son polynome caractéristique

(2) $$f(p) = a_0 p^n + a_1 p^{n-1} + a_2 p^{n-2} + \dots = 0$$

a tous ses zéros à parties réelles négatives (polynome d'Hurwitz).

Nous appelons *équation conservative associée* [1] à l'équation linéaire l'expression obtenue en y annulant tous les coefficients impairs a_1, a_3, a_5, ..., i. e. selon que n est pair $(2m)$ ou impair $(2m+1)$:

(3) $$a_0 x^{(n)} + a_2 x^{(n-2)} + \dots + a_{n-2} x^{(2)} + a_n x = 0,$$

(3') $$a_0 x^{(n)} + a_2 x^{(n-2)} + \dots + a_{n-3} x^{(3)} + a_{n-1} x^{(1)} = 0,$$

les polynomes caractéristiques peuvent s'écrire :

(4) $$\varphi'_1(p) = a_0 p^n + a_2 p^{n-2} + a_4 p^{n-4} + \dots + a_{n-2} p^2 + a_n = \varphi_1(p^2) = 0$$

ou dans le cas $n = 2m + 1$,

(4') $$\varphi'_2(p) = a_0 p^n + a_2 p^{n-2} + \dots + a_{n-3} p^3 + a_{n-1} p = p\varphi_2(p^2) = 0.$$

On peut facilement montrer qu'une équation conservative est stable si et seulement si tous les zéros de son polynome caractéristique sont simples et ne possèdent pas de partie réelle.

On peut voir par des raisonnements géométriques [1] que *si une équation différentielle linéaire de type* (1) *est stable asymptotiquement, son équation conservative associée est également stable, mais non asymptotiquement.* Nous allons donner de cette propriété une démonstration algébrique fondée sur la notion d'index de Cauchy.

Notons tout d'abord que (2) peut s'écrire en utilisant (4) ou (4').

(5) $f(p) = \varphi_1(p^2) + \psi_1(p^2)\,p$, où $\psi_1(p^2) = a_1 p^{n-2} + a_3 p^{n-4} + \dots + a_{n-3} p^2 + a_{n-1}$,

(5') $f(p) = \varphi_2(p^2)\,p + \psi_2(p^2)$, où $\psi_2(p^2) = a_1 p^{n-1} + a_3 p^{n-3} + \dots + a_{n-2} p^2 + a_n$.

On sait depuis Routh que pour un polynome d'Hurwitz [2] :

(6) $$I_{-\infty}^{+\infty} \frac{a_1 p^{n-1} - a_3 p^{n-3} + a_5 p^{n-5} - \dots}{a_0 p^n - a_2 p^{n-2} + a_4 p^{n-4} - \dots} = n,$$

où $I_a^b R(p)$ désigne l'index de Cauchy d'une fraction rationnelle, i. e. la différence entre le nombre des pôles réels situés dans l'intervalle (a, b) pour lesquels la fonction passe de $-\infty$ à $+\infty$ et le nombre des pôles pour lesquels elle passe de $+\infty$ à $-\infty$, l'argument p variant de a à b (sans compter les valeurs a et b).

Donnons la démonstration, pour fixer les idées, dans le cas pair. Le premier membre de (6) peut s'écrire, d'après (5) :

$$L = I_{-\infty}^{+\infty} \frac{-p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)}. \tag{7}$$

Pour transformer cette expression nous allons utiliser les propriétés fondamentales de l'index de Cauchy :

1° $I_a^b R(x) = -I_b^a R(x)$ (transposition des valeurs extrêmes);

2° $I_a^b R_1(x) R(x) = \operatorname{sign} R_1(x)\, I_a^b R(x)$ si $R_1(x) \neq 0$, $R_1(x) \neq \infty$ pour chaque $x \in (a, b)$, i. e. multiplication par une fonction $R_1(x)$ de signe constant dans l'intervalle (a, b);

3° Si $a < c < b$ nous pouvons écrire (division de l'intervalle)

$$I_a^b R(x) = I_a^c R(x) + I_c^b R(x) + \eta_c,$$

$\eta_c = 0$ — si c n'est pas un pôle, ou est un pôle pour lequel la fonction ne change pas de signe avec l'accroissement d'argument;

$\eta_c = +1$ (*ou* -1) si c'est un pôle pour lequel la fonction passe de $-\infty$ à $+\infty$ (*ou* de $+\infty$ à $-\infty$) avec l'accroissement d'argument.

4° Si $R(-x) = -R(x)$, $I_a^0 R(x) = -I_{-a}^0 R(x)$.

Les théorèmes 1 puis 3 (avec $c = 0$) transforment (7) en :

$$L = I_{-\infty}^{+\infty} \frac{-p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)} = -\left[I_{-\infty}^0 \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)} + I_0^{\infty} \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)}\right].$$

Après transposition des valeurs extrêmes de l'intervalle $(0, \infty)$:

$$L = -\left[I_{-\infty}^0 \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)} - I_{+\infty}^0 \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)}\right] = -\left[I_{-\infty}^0 \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)} - I_{-\infty}^0 \frac{-p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)}\right],$$

à cause de l'imparité, puis en vertu du théorème 1°

$$L = -\left[I_{-\infty}^0 \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)} + I_{-\infty}^0 \frac{p\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)}\right] = -2 I_{-\infty}^0 \frac{\psi_1(-p^2)p}{\varphi_1(-p^2)} = 2 I_{-\infty}^0 \frac{\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)},$$

et posant $u = -p^2$:

$$L = 2 I_{-\infty}^0 \frac{\psi_1(-p^2)}{\varphi_1(-p^2)} = 2 I_{-\infty}^0 \frac{\psi_1(u)}{\varphi_1(u)}.$$

Finalement, en vertu de (6) :

$$I_{-\infty}^0 \frac{\psi_1(u)}{\varphi_1(u)} = m. \tag{8}$$

Comme $I_a^b[f_1(x)/a f_2(x)] \leq k$, où k est le degré de $f_2(x)$, (8) montre que le polynome $\varphi_1(u)$ possède m zéros réels simples dans l'intervalle $(-\infty, 0)$.

Les zéros du polynome caractéristique (4) sont alors imaginaires purs et simples :

$$p_k = \pm j\sqrt{u_k} \qquad (k = 1, 2, \ldots, m),$$

et l'équation conservative associée est stable.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J.-C. GILLE et S. WĘGRZYN, *Sur la stabilité des équations conservatives associées* (*Bull. Acad. Polonaise Sc.*, nº 6, 1964).

(2) F. R. GANTMACHER, *Teorija matric* (Théorie des matrices), Fizmatgiz, Moscou 1954, 491 pages.

(3) A. M. MIŠINA, J. W. PROSKURJAKOV, *Wysšaja algebra* (Algèbre supérieure), Fizmatgiz, Moscou 1962, 400 pages.

[*Chaire de régulation (Katedra teorii regulacji), École Polytechnique de Silésie, Gliwice, Pologne.*]

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie intrinsèque des spineurs. Cas du spineur à deux composantes : propriétés intrinsèques et propriétés des indices.* Note (*) de M. **Paul Cavaillès**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Considérant avec ([3]) que l'espace des spineurs relatif à un espace vectoriel euclidien est un idéal à gauche minimal de l'algèbre de Clifford de ce vectoriel, on étudie l'espace S_2 des spineurs à deux composantes, sans utiliser de représentations : les formes invariantes, les conjugaisons, l'isomorphisme du groupe de Clifford réduit de l'espace de Minkowski dans l'algèbre de Clifford de C^2; puis on développe d'une manière très générale le formalisme des indices, pointés et non pointés.

Notations. — C^2 et C^3, espaces vectoriels euclidiens complexes à deux et trois dimensions; R^3, espace proprement euclidien réel à trois dimensions; M^4, espace de Minkowski; (e_1, e_2, e_3, ie_4), base orthonormée de M^4. Dans l'algèbre de Clifford C(X) — construite sur le corps de X, où X désigne l'un des espaces euclidiens ci-dessus — on définit : l'unité e^0, l'anti-automorphisme principal β [([3]), II, 1], le groupe de Clifford réduit $G^{0+}(X)$ [([3]), II, 3]; $\omega \to \omega^\times$ désigne la conjugaison de C(X), consistant à remplacer i par $-i$ dans l'expression de $\omega \in C(X)$; la conjugaison des scalaires et des matrices étant notée : $z \to \bar{z}$; I désigne la 2 X2 matrice identité et l'on pose :

$$k_\eta = \frac{1}{2}(e^0 + \eta . e_1 e_2 e_3 e_4), \qquad \text{où} \quad \eta = + \text{ ou } -.$$

1. *L'espace* S_2 *des spineurs relatifs à* C^2. — Dans le cas de C^2, la notion générale de spineur se particularise de la manière suivante, d'après ([3]). Soient (e_1, e_2) deux vecteurs orthogonaux, normés et *réels* de C^2; N le sous-espace isotrope de C^2 engendré par $n = 1/2\,(e_1 + ie_2)$. Alors, l'espace S_2 des spineurs est l'idéal à gauche de $C(C^2)$

$$S_2 = C(N^\times).n.$$

Pour tout $a \in C(C^2)$, $s \to a.s$ est un endomorphisme $\rho(a)$ de S_2; et $a \to \rho(a)$ est par définition la représentation spinorielle de $C(C^2)$. Si $\sigma \in n.C(N^\times)$ et $s \in C(N^\times).n$, alors $\langle \sigma, s \rangle$ désigne le scalaire défini par

$$C(C^2) \ni \sigma.s = \langle \sigma, s \rangle .n$$

et les formes bilinéaires sur S_2, invariantes par $\rho(G^{0+}(C^2))$ sont du type suivant, où $s, t \in S_2$; λ, μ = scalaires complexes,

$$t, s \to \langle \beta[(\lambda e^0 + \mu . e_1 e_2)\,t], s \rangle.$$

Procédant alors d'une manière analogue à celle de ([1]), la conjugaison intrinsèque des spineurs désigne l'involution antilinéaire de S_2 : $s \to s^\times . n$.

La dualité métrique et l'adjonction hermitienne des spineurs se définissent alors respectivement comme les bijections : $s \to s^\star$ et $s \to \tilde{s}$ de $S_2 = C(N^\times).n$ sur $n.C(N^\times)$ qui satisfont aux conditions (*a*), (*b*), (*c*) :

(*a*) $(s, t) \to \langle s^\star, t \rangle$ est bilinéaire, antisymétrique, invariant par $\rho(G^{0+}(C^2))$;

(*b*) $(s, t) \to \langle \tilde{s}, t \rangle$ est hermitienne, définie positive et telle que

$$(s^\star.n, t) \to \langle \tilde{s}, t \rangle$$

soit invariante par $\rho(G^{0+}(C^2))$. Posons alors : $\tilde{s} = (\mathcal{C}(s))^\star$ (ce qui définit une bijection antilinéaire $\mathcal{C}$ de S_2 sur S_2);

(*c*) $\mathcal{C}^2(s) = -s$.

Alors ces trois conditions entraînent nécessairement :

$$s^\star = r\, e^{i\varphi}.\beta(e_1 e_2.s)\,; \qquad \tilde{s} = r\,\beta(s^\times.n)\,; \qquad \mathcal{C} = -e^{-i\varphi}.e_1 e_2.s^\times.n,$$

où r est un nombre réel positif. $a \in C(C^2)$ sera dit respectivement intrinsèquement hermitique ou intrinsèquement unitaire suivant qu'il vérifie : $(as)^\sim = \tilde{s}.a$ ou $(as)^\sim = \tilde{s}.a^{-1}$, ce qui équivaut resp. à $\langle (as)^\sim, t \rangle = \langle s, at \rangle$ ou $\langle (as)^\sim, at \rangle = \langle \tilde{s}, t \rangle$.

2. *Identification de* $C(C^2)$ *avec le complexifié de* M^4 *et de* S_2 *avec l'espace des spineurs de* $G^{0+}(M^4)$. — Soit $\Omega \in C(M^4)$, alors on a la décomposition unique :

$$\Omega = \omega k_+ + \omega^\times.k_-, \qquad \text{où} \quad \omega \in C(C^3).$$

On pose :

$$\omega = \theta_+(\Omega)\,; \qquad \omega^\times = \theta_-(\Omega) = [\theta_+(\Omega)]^\times; \qquad \eta = + \text{ ou } -.$$

Alors la restriction de θ_η à $G^{0+}(M^4)$ est un isomorphisme de ce groupe sur $G^{0+}(C^3)$; et la restriction à M^4 un isomorphisme d'espace vectoriel *dans* $C(C^3)$. Pour $\varepsilon = \pm$, soit $C^\varepsilon(C^3)$ la partie de $C(C^3)$ constituée par les éléments de même parité : $\varepsilon = +$ pour le cas pair, $\varepsilon = -$ pour le cas impair; soit alors χ^+, l'un des deux isomorphismes d'*algèbre* de $C^+(C^3)$ sur $C(C^2)$ réduit à l'identité sur $C^+(C^2)$; il s'étend à $C(C^3)$, en un homomorphisme, par la condition d'être l'identité sur $C(C^2)$; la restriction à $C^-(C^3)$ de ce prolongement est un isomorphisme d'espace vectoriel sur $C(C^2)$. Soit $m \in M^4$, $l \in G^{0+}(M^4)$, $a \in C(C^2)$, on pose

$$\chi^- \circ \theta_\eta(m) = \dot{m}_\eta\,; \qquad \chi^+ \circ \theta_\eta(l) = \dot{l}_\eta\,; \qquad \varphi^\chi_\eta(l).\dot{m}_\eta = \dot{l}_{-\eta}\,\dot{m}_\eta.\beta(\dot{l}^\times_{-\eta});$$
$$\varphi(l).m = l.m.l^{-1}\,; \qquad \operatorname{Det} a = \operatorname{Det}\rho(a)\,; \qquad \operatorname{Tr}(a) = \operatorname{Trace}(\rho(a)).$$

Alors on a :

1° $\chi^- \circ \theta_\eta$ identifie le complexifié $(M^4 + iM^4)$ de M^4 avec $C(C^2)$ et, par suite, définit sur $C(C^2)$ une métrique complexe; elle est donnée par les formules suivantes où $\dot{v}, \dot{w} \in C(C^2)$:

$$-|\dot{v}|^2_{C(C^2)} = \operatorname{Det}\dot{v}\,;$$

$$-\langle \dot{v}, \dot{w} \rangle_{C(C^2)}.e^0 = \frac{1}{2}[\dot{v}.\beta(e_1 e_2.\dot{w}.e_2 e_1) + \dot{w}\,\beta(e_1 e_2.\dot{v}.e_2 e_1)];$$

$$-\langle \dot{v}, \dot{w} \rangle_{C(C^2)} = \frac{1}{2}\operatorname{Tr}[\dot{v}.\beta(e_1 e_2.\dot{w}.e_2 e_1)] = \frac{1}{2}\operatorname{Tr}[\dot{w}.\beta(e_1 e_2.\dot{v}.e_2 e_1)];$$

$\chi^{-}\circ\theta_{\eta}(M^4) = \dot{M}^4_{\eta}$ est constitué par les éléments intrinsèquement hermitiques de $C(C^2)$. Ceux de $\chi^{-}\circ\theta_{\eta}(R^3)$ sont, de plus, de trace nulle.

2° $\varphi(l) \to \varphi^{\chi}_{\eta}(l)$ est un isomorphisme entre les composantes connexes à l'identité des groupes de Lorentz de M^4 et de $\dot{M}^4_{\eta}$; $l \to \dot{l}_{\eta} = \chi^{+}\circ\theta_{\eta}$ sont deux isomorphismes équivalents de $G^{0+}(M^4)$ sur le groupe des éléments unimodulaires de $C(C^2)$; et l'on a

$$\chi^{-}\circ\theta_{\eta}(l m l^{-1}) = \dot{l}_{-\eta}.\dot{m}_{+\eta}.\beta(\dot{l}^{\times}_{-\eta}) = \varphi^{\chi}_{\eta}(l).\dot{m}_{\eta}.$$

Enfin, $\chi^{+}\circ\theta_{\eta}(G^{0+}(R^3))$ est le groupe des éléments de $C(C^2)$ qui sont unimodulaires et intrinsèquement unitaires.

3. *Formalisme lié au choix d'une base de* S_2. — Quand S_2 est rapporté à une base $\mathcal{B} = \{ b_A \}_{1 \leq A \leq 2}$ son endomorphisme $\rho(a)$ s'exprime sous la forme d'une 2×2 matrice qu'on notera : $\rho^0(a) = \rho^0(a)^A{}_B \}_{A,B}$[et $a \to \rho^0(a)$ est une représentation fidèle de $C(C^2)$].

Soit $s \in S_2$, on définit comme suit les indices spinoriels :

$\psi^A(s)$: Composante contra-variante de s : $s = \psi^A(s).b_A$;

$\psi_A(s)$: Composante co-variante de s : $\psi_A(s) = \langle s^*, b_A \rangle$;

$\psi_{\dot{A}}(s)$: Composante co-variante de s pour la forme hermitienne : $\psi_{\dot{A}}(s) = \langle \tilde{s}, b_A \rangle$.

D'où l'on déduit :

$$\boxed{\psi_{\dot{A}}(s) = \psi_A(\mathcal{C}s).}$$

Par analogie, on pose : $\psi^{\dot{A}}(s) = \psi^A(\mathcal{C}s)$; d'où, notamment,

$$\langle s^*, t \rangle = \psi_A(s).\psi^A(t); \qquad \langle \tilde{s}, t \rangle = \psi_{\dot{A}}(s).\psi^A(t).$$

Pour s donné, la décomposition $s = s'.n$, où $s' \in C(N^{\times})$ est unique; avec cette notation, on a

$$\rho^0(s'.t^*) = \{ \psi^A(s).\psi_B(t) \}_{A,B};$$
$$\rho^0(s'.\tilde{t}) = \{ \psi^A(s).\psi_{\dot{B}}(t) \}_{A,B}.$$

On pose

$$\Gamma_{AB} = \langle b^*_A, b_B \rangle; \qquad G_{\dot{A}B} = \langle \tilde{b}_A, b_B \rangle.$$

Alors :

$$\psi_A(s) = \psi^B(s)\Gamma_{BA}; \qquad \psi_{\dot{A}}(s) = \psi^{\dot{B}}(s).\Gamma_{BA}$$

et les matrices Γ et G sont respectivement antisymétrique et hermitienne, quelle que soit la représentation.

Associons à l'opérateur antilinéaire $\mathcal{C}$ la matrice C, définie par

$$\mathcal{C}(b_A) = C^B{}_{\dot{A}}.b_B.$$

D'où

$$C.\overline{C} = -I; \qquad \psi^{\dot{A}}(s) = C^A{}_{\dot{B}}.\overline{\psi}^B(s); \qquad \psi_{\dot{A}}(s) = -\overline{\psi}_B(s).\overline{C}^B{}_{\dot{A}}.$$

On obtient ainsi des relations entre opérateurs *intrinsèques* — sur $C(C^2)$ — et opérations analogues sur les *matrices* de $\rho^0(C(C^2))$

$$\rho^0[\beta(a^{\times})] = G^{-1}.\overline{{}^t\rho^0(a)}.G,$$

où ${}^t\rho^0 =$ transposée de ρ^0;

$$\rho^0[e_1 e_2 . \beta(a) . e_2 e_1] = \Gamma^{-1} . {}^t\rho^0(a) . \Gamma;$$
$$\rho^0[e_1 e_2 . a^{\times} . e_2 e_1] = \mathrm{C} . \overline{\rho^0(a)} . \mathrm{C}^{-1}.$$

Utilisant la matrice $(\Gamma^{AB}) = (\Gamma_{AB})^{-1}$ et des conventions usuelles :

$$-\langle \dot{\rho}, \dot{\psi} \rangle_{\mathrm{C}(\mathrm{C}^2)} = \frac{1}{2} \rho^0(\dot{\rho})^{A}{}_{\dot{B}} \Gamma_{AD} . \rho^0(\dot{\psi})^{D}{}_{\dot{E}} \Gamma^{EB} = \frac{1}{2} \rho^0(\dot{\rho})^{D\dot{B}} . \rho^0(\dot{\psi})_{D\dot{B}}.$$

La correspondance, déduite de la représentation, entre indices vectoriels et spinoriels :

$$(x^{\mu})_{1 \leqq \mu \leqq 4} \to \{ \rho^0(e_{\mu} . x^{\mu})^{A}_{\dot{B}} \}_{1 \leqq A, \dot{B} \leqq 2}$$

se généralise aux tenseurs d'ordre supérieur

$$\mathrm{T}^{\mu\nu} \to \mathrm{X}^{A}{}_{\dot{B}}{}^{C}{}_{\dot{D}} = \rho^0(e_{\mu})^{A}{}_{\dot{B}} . \rho^0(e_{\nu})^{C}{}_{\dot{D}} . \mathrm{T}^{\mu\nu}$$

et l'on trouve, quand $\mathrm{T}^{\mu\nu} = g^{\mu\nu}$: $\mathrm{X}^{A}{}_{\dot{B}}{}^{C}{}_{\dot{D}} = -2\Gamma_{\dot{B}\dot{D}} . \Gamma^{AC}$.

La variance des indices est alors

$$\psi(as)^{B} = \rho^0(a)^{B}{}_{\dot{A}} \psi^{A}(s); \qquad \psi(as)_{\dot{B}} = \psi_{\dot{A}}(s) . \rho^0[\beta(a^{\times})]^{A}{}_{\dot{B}} = \psi_{\dot{A}}(s) [\mathrm{G}^{-1} . {}^t\overline{\rho^0(a)}\, \mathrm{G}]^{A}_{\dot{B}}$$

de sorte que, si les éléments de la matrice $\rho^0(\dot{m}_{-\eta})$ sont indicés $\rho^0(\dot{m}_{-\eta})^{A}{}_{\dot{B}}$ comme noté *a priori* ci-dessus, les règles classiques du calcul tensoriel entraînent la variance suivante pour une transformation $\rho(\dot{l}_{\eta})$:

$$\rho^0(\dot{m}_{-\eta}) \to \rho^0(\dot{l}_{\eta}) . \rho^0(\dot{m}_{-\eta}) . \mathrm{G}^{-1} . {}^t\bar{\rho}^0(\dot{l}_{\eta})\, \mathrm{G} = \rho^0[\varphi^{\chi}_{-\eta}(l) . \dot{m}_{-\eta}],$$

ce qui définit une 2 X 2 représentation de $\mathrm{G}^{0+}(\mathrm{M}^4)$ et justifie notre écriture des indices pour les matrices $\rho^0(a)$. La représentation conjuguée s'obtient en changeant $\eta \to -\eta$ et $\mathcal{B}$ en $\mathcal{C}\mathcal{B}$: on trouve

$$\overline{\rho^0(\dot{m}_{-\eta})} \to \bar{\rho}^0(\dot{l}_{\eta}) . \bar{\rho}^0(\dot{m}_{-\eta}) . \bar{\mathrm{G}}^{-1} . {}^t\rho^0(\dot{l}_{\eta}) . \bar{\mathrm{G}}.$$

Enfin pour que les matrices $\rho^0(e_1)$ et $\rho^0(e_2)$ soient hermitiques, il faut et il suffit que $\mathrm{G} = \lambda \mathrm{I}$ [les spineurs de $(\mathcal{B})$ sont alors orthogonaux et de même norme $\sqrt{\lambda}$]. On retrouve alors la forme classique de la 2 X 2 représentation de $\mathrm{G}^{0+}(\mathrm{M}^4)$.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) CAVAILLÈS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1166.
(2) CAVAILLÈS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2759.
(3) CHEVALLEY, *The Algebraic Theory of Spinors*, Columbia University Press, New-York, 1954, chap. II et III.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

RELATIVITÉ. — *Effet Döppler dans l'univers de Schwarzschild. Calcul de la vitesse réelle de la source en fonction des fréquences.* Note (*) de M. **Pierre Roddier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les vitesses relatives physiques v et v_r de la source par rapport à l'observateur étant exprimées en fonction des vecteurs vitesses généralisées u^α et v^α, la formule de Döppler de la relativité restreinte se réduit à une identité. On peut exprimer le rapport ν/ν' en fonction de u^α, v^α et de la vitesse radiale ou transversale de la source et déduire de là les composantes de la quadrivitesse de la source en fonction de ν et ν' [(1) et (2)].

1. *Nouvelles expressions de la formule de Döppler de la relativité restreinte.* — En raisonnant dans le 3-espace physique de l'observateur, on a vu dans la Note précédente (1) que le carré de la vitesse relative de la source par rapport à l'observateur et la vitesse radiale ont pour expressions sur le repère naturel :

$$v^2 = -\left(\frac{ds}{dT}\right)^2 (1 - [u^\alpha v_\alpha]^2),$$

$$v_r = -\frac{ds}{dT}\left(\frac{\nu}{\nu'} - u^\alpha v_\alpha\right),$$

où ds est l'élément d'univers de la source, $x_0 = c\mathrm{T}$ étant la coordonnée de temps de la source dans le repère propre de l'observateur.

Dans le repère propre de l'observateur, la composante temporelle de la vitesse généralisée de la source a pour espression $(c\, d\mathrm{T}/ds)$. On en déduit $ds/d\mathrm{T} = c/u^\alpha v_\alpha$.

Compte tenu des valeurs ainsi trouvées pour v^2 et v_r, la formule $\nu/\nu' = [1 - (v_r/c)]/\sqrt{1 - (v^2/c^2)}$ se réduit à une identité.

Un calcul analogue effectué dans le repère lié à la source montre que les termes v'^2 et v'_r relatifs à la vitesse physique de l'observateur par rapport à la source s'expriment par :

$$v'^2 = -\frac{c^2}{(u^\alpha v_\alpha)^2}(1 - [u^\alpha v_\alpha]^2),$$

$$v'_r = \frac{c}{u^\alpha v_\alpha}\left(\frac{\nu'}{\nu} - u^\alpha v_\alpha\right)$$

et que la formule $\nu'/\nu = [1 + (v'_r/c)]/\sqrt{1 - (v'^2/c^2)}$ se réduit aussi à une identité.

On pose

$$v^\alpha = \rho\Phi^{*\alpha} + \pi\Psi^{*\alpha} + \eta u^\alpha,$$

où le signe * désigne les composantes d'espace des vecteurs sur le 3-espace physique de l'observateur, avec en outre :

$$\Phi^{*\alpha} = \frac{\varphi^{*\alpha}}{\nu'}, \qquad \Psi^{*\alpha}.\Psi^*_\alpha = -1, \qquad \Psi^{*\alpha}.u_\alpha = 0, \qquad \Psi^{*\alpha}.\Phi^*_\alpha = 0.$$

De là, on déduit

$$v^{*\alpha} = \frac{c}{u^\alpha v_\alpha}(\rho\Phi^{*\alpha} + \pi\Psi^{*\alpha}) \qquad \text{et} \qquad v_r = \frac{c}{u^\alpha v_\alpha}\rho.$$

Tenant compte de l'expression déjà trouvée pour v_r, on calcule la valeur du rapport ν/ν' en fonction de u^α, v^α et de la vitesse relative radiale ρ de la source par rapport à l'observateur

$$\frac{\nu}{\nu'} = u^\alpha v_\alpha - \rho.$$

De même, en posant

$$-u^\alpha = \rho'\Phi'^{*\alpha} + \pi'\Psi'^{*\alpha} + \eta' v^\alpha,$$

où le signe * désigne les composantes d'espace des vecteurs sur le 3-espace physique de la source, avec

$$\Phi'^{*\alpha} = \frac{\varphi'^{*\alpha}}{\nu}, \qquad \Psi'^{*\alpha}.\Psi'^{*}_\alpha = -1, \qquad \Psi'^{*\alpha}.v_\alpha = 0, \qquad \Psi'^{*\alpha}.\Phi'^{*}_\alpha = 0,$$

un calcul effectué dans le repère propre de la source donne

$$\frac{\nu'}{\nu} = u^\alpha v_\alpha + \rho',$$

où ρ' est la vitesse relative radiale de l'observateur par rapport à la source.

D'autre part, les vecteurs u^α et v^α sont unitaires :

$$u^\alpha u_\alpha = -\rho^2 - \pi^2 + \eta^2 = 1,$$
$$v^\alpha v_\alpha = -\rho'^2 - \pi'^2 + \eta'^2 = 1;$$

enfin $u^\alpha v_\alpha = \eta = -\eta'$.

On en déduit

$$\rho^2 = (u^\alpha v_\alpha)^2 - (1 + \pi^2),$$
$$\rho'^2 = (u^\alpha v_\alpha)^2 - (1 + \pi'^2).$$

D'où l'expression de l'effet Döppler en fonction de u^α, v^α et des vitesses transversales π et π' :

— dans le repère lié à l'observateur,

$$\frac{\nu}{\nu'} = u^\alpha v_\alpha \pm \sqrt{(u^\alpha v_\alpha)^2 - (1 + \pi^2)};$$

— dans le repère lié à la source,

$$\frac{\nu'}{\nu} = u^\alpha v_\alpha \pm \sqrt{(u^\alpha v_\alpha)^2 - (1 + \pi'^2)}.$$

2. *Cas particulier d'une vitesse relative purement radiale.* — Les trois vecteurs u^α, v^α et φ^α sont alors coplanaires et la vitesse relative est radiale à la fois dans le repère lié à l'observateur et dans le repère lié à la source.

On a alors $\pi = \pi'$ et $\rho = \rho'$. Les formules précédentes deviennent

$$\frac{\nu}{\nu'} = u^\alpha v_\alpha - \rho, \qquad \frac{\nu'}{\nu} = u^\alpha v_\alpha + \rho,$$

$$\text{avec} \quad \rho = \pm\sqrt{(u^\alpha v_\alpha)^2 - 1} = \pm\sqrt{\eta^2 - 1}.$$

3. *Calcul de la vitesse réelle de la source dans le cas radial.* — On se place par exemple dans le repère lié à l'observateur

$$\rho = -\left(\frac{\nu}{\nu'} - \eta\right)$$

et, d'après la formule de l'effet Döppler $\nu/\nu' = \eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1}$,

$$\eta = \frac{1 + \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}{2\frac{\nu}{\nu'}}, \qquad \text{d'où} \quad \rho = \frac{1 - \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}{2\frac{\nu}{\nu'}}.$$

On déduit de là

$$v^\alpha = \frac{1 - \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}{2\frac{\nu}{\nu'}} \Phi^{*\alpha} + \frac{1 + \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}{2\frac{\nu}{\nu'}} u^\alpha.$$

Soit enfin

$$\boxed{v^\alpha = \frac{1 - \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}{2\nu} \varphi^\alpha + \frac{\nu}{\nu'} u^\alpha.}$$

On a raisonné jusqu'à présent sur la source fictive déduite de S par transport parallèle de S en O le long du rayon lumineux. On a calculé la vitesse généralisée v^α de cette source fictive par ses composantes sur le repère naturel en O. Il reste à transporter ce vecteur de O en S le long du rayon lumineux.

ν et ν' étant conservés par transport parallèle, on a

$$\boxed{V^\alpha = \frac{1 - \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}{2\nu} \varphi_s^\alpha + \frac{\nu}{\nu'} U^\alpha,}$$

où U et V sont les vitesses de l'observateur et de la source respectivement, en S, φ_s^α le vecteur quadrifréquence en S.

4. *Calcul de* U_α *dans le cas d'un observateur terrestre.* — On suppose que l'observateur décrit une trajectoire

$$r = R = \text{Cte},$$
$$\theta = 0,$$
$$\varphi = \omega t \qquad (\omega = \text{Cte}).$$

Si l'on pose

$$\frac{ds}{dt} = c\sqrt{1 - 2\gamma - \frac{v^2}{c^2}} = c\Omega,$$

où v^2 est la vitesse relative au sens de Montserrat, la quadrivitesse de l'observateur a pour composantes sur le repère naturel en O :

$$u^1 = u^2 = 0;$$
$$u^3 = \frac{\omega}{c\Omega}, \qquad u^0 = \frac{1}{\Omega}.$$

La linéarisation de Ω par rapport à γ, considéré comme petit, donne

$$u^1 = u^2 = 0\,;$$
$$u^3 = \frac{\omega}{c\Omega_0}\left(1 + \frac{\gamma}{\Omega_0^2}\right), \qquad u^0 = \frac{1}{\Omega_0}\left(1 + \frac{\gamma}{\Omega_0^2}\right).$$

De là on déduit les valeurs des constantes d'intégration qui, portées dans les formules précédemment établies ([1]), permettent de calculer U_α :

$$a = u_0\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0}, \qquad b = -\frac{u_0^2}{\lambda^2}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0}, \qquad c = \frac{1}{\Omega_0}\,;$$

$$A = \frac{u_0}{\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0}\left(\lambda^2 + \frac{\lambda^2 - u_0^2}{\Omega_0^2}\right) + \lambda\left(\frac{u_0^2}{2\lambda}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0} + \frac{1}{\Omega_0}\right)\operatorname{Arc\,sin}\frac{u_0}{|\lambda|}\,;$$

$$B = -\frac{u_0^2}{\lambda^2}\,\frac{1 - 2\,\Omega_0^2}{\Omega_0^2}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0} - \frac{u_0\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{2\lambda^2}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0}\operatorname{Arc\,sin}\frac{u_0}{|\lambda|} + \left(\frac{u_0}{\lambda^2}\,\frac{R^2\omega}{c\Omega_0} + \frac{1}{\lambda\Omega_0}\right)\operatorname{Log}\frac{u_0}{|\lambda|}.$$

$$\zeta_0 = \frac{1 - 2\Omega_0^2}{\Omega_0^3} + \frac{u_0\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{\lambda}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0}\operatorname{Arc\,sin}\frac{u_0}{|\lambda|} + \left(\frac{1}{\Omega_0} - \frac{u_0^2}{\lambda}\,\frac{R^2\omega}{c\,\Omega_0}\right)\operatorname{Log}\frac{u_0}{|\lambda|},$$

avec $u_0 = 1/R$ et $\lambda = \mu/\sigma$.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 69.

([2]) A. Avez, *Bull. Astron.*, 23, fasc. 4, 1960, p. 292.

(*Institut de Mathématiques,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'émission et l'absorption stimulées en électromagnétisme quantique et classique.* Note (*) de M. **Guy Convert**, présentée par M. Maurice Ponte.

Il a été montré depuis longtemps [(1) à (4)] qu'il est possible de définir un passage à la limite classique sur les notions, *a priori* purement quantiques, d'absorption et d'émission stimulées. Les démonstrations classiques ne semblent toutefois avoir été établies qu'en excitation incohérente.

Cette Note présente un calcul classique valable en champ cohérent et tente de montrer la continuité fondamentale qui existe entre les phénomènes d'émission et d'absorption stimulées (maser) et les mécanismes d'échanges d'énergie les plus classiques (plasmas, faisceaux électroniques).

1. *Aspects quantiques.* — *a.* Une charge oscillante e, définie par ses états d'énergie ε_n, initialement dans l'état ε_m, et soumise à un champ électrique $E_0(e^{j\omega t}+e^{-j\omega t})$ de fréquence voisine de $\hbar^{-1}(\varepsilon_m-\varepsilon_n)=\omega_{mn}$ absorbe en moyenne, en un temps τ l'énergie

$$(1)\qquad W_{mn}=-\hbar^{-1}e^2\omega_{mn}|x_{mn}|^2 E_0^2 M^2,\qquad M^2=\left[\frac{2\sin(\omega_{mn}-\omega)\frac{\tau}{2}}{\omega_{mn}-\omega}\right]^2;$$

$x_{mn}=x^{*}_{mn}$ est l'élément de matrice du déplacement x de la charge (couplage dipolaire exE).

Si le champ est une somme continue de composantes incohérentes $E(\omega)$ sur une bande $\Delta\omega$ couvrant ω_{mn}, pour $\tau>\Delta\omega^{-1}$:

$$(2)\qquad W_{mn}=-2\pi\hbar^{-1}\tau e^2\omega_{mn}|x_{mn}|^2 E_0^2(\omega_{mn});$$

(1) et (2) définissent en approximation semi-classique (l'émission spontanée est négligée) l'émission et l'absorption stimulées.

Une assemblée d'oscillateurs *non corrélés* en nombres N_m sur les états ε_n absorbe une énergie globale :

$$(3)\qquad W=\sum W_{mn}(N_m-N_n).$$

b. (1) et (2) n'ont pas de limite classique ($W_{mn}\to\infty$ si $\hbar\to 0$), un système classique ne pouvant être défini quantiquement que par la superposition d'états stationnaires voisins. Mais l'absorption d'un ensemble d'oscillateurs classiques uniformément répartis en phase doit être donnée par la limite de (3). Pour m grand et $\hbar$ petit, l'intégrale d'action $I=(2\pi)^{-1}\oint p\,dx$ tend vers $m\hbar$, $\omega_{m,m-s}$ et $x_{m,m-s}$ vers la fréquence $s[\partial\varepsilon(I_m)/\partial I]$ et la composante $x_s(I_m)$ de l'harmonique s de l'oscillateur

$$x=\sum x_s(I)\,e^{js\omega_1 t}.$$

Si les N_m peuvent être approchés par une densité continue $N_0 f(I)\,dI$; alors

$$N(I_m)=\hbar N_0 f(I_m)\qquad\text{et}\qquad N_m-N_n=N_0\hbar\frac{\partial f}{\partial I}s\hbar.$$

L'énergie absorbée lorsque la fréquence du champ est voisine de l'harmonique $\omega_s = s\omega_1$ est donnée par ($\hbar = d\mathrm{I}$)

$$\mathrm{W} = -\mathrm{N}_0 e^2 \int_{\mathrm{I}_1}^{\mathrm{I}_2 > \mathrm{I}_1} \mathrm{E}_0^2 s \omega_s x_s^2 \mathrm{M}_s^2 \frac{\partial f}{\partial \mathrm{I}} d\mathrm{I} \tag{4}$$

et

$$\mathrm{W} = -2\pi \mathrm{N}_0 e^2 \tau \int \mathrm{E}_0^2 (\omega_{mn}) \omega_s x_s^2 \frac{\partial f}{\partial \mathrm{I}} d\mathrm{I}. \tag{5}$$

Ces expressions, qu'il faut comparer à (1) et (2), peuvent s'exprimer par une distribution en énergie, car

$$f(\mathrm{I}) = \mathrm{F}(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{d\mathrm{I}} = \omega_1 \mathrm{F}(\varepsilon).$$

2. *Aspects classiques.* — *a.* Des expressions du type (5) en champ incohérent ont été établies dans une théorie classique [(1) à (4)], en utilisant le fait que les oscillateurs, subissant une suite d'impulsions non corrélées très nombreuses, suivent une marche aléatoire et que leur distribution obéit à une équation de Fokker-Planck. Cet argument ne peut convenir lorsque la phase et l'amplitude du champ restent bien définies. Utilisons alors la variable d'action $\mathrm{I} = (2\pi)^{-1} \oint p\, dx$ et sa conjuguée φ pour décrire les oscillateurs, d'hamiltonien $\mathrm{H} = \mathrm{H}_0(\mathrm{I}) + ex\mathrm{E}$, dans l'extension en phase. En approximation zéro, leur distribution est uniformément répartie en phase $f_0(\mathrm{I})$. Elle est perturbée par le champ, en un temp τ, en $f_0 + f_1(\mathrm{I}, \varphi, t)$. Du théorème de Liouville et des équations de Hamilton se déduit la forme linéarisée :

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \omega_1 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} + \dot{\mathrm{I}} \frac{\partial f_0}{\partial \mathrm{I}} = 0, \qquad \omega_1 = \frac{\partial \mathrm{H}_0}{\partial \mathrm{I}}$$

et f_1 apparaît comme une somme de termes du type

$$f_1 \simeq s x_s \mathrm{E}\, e^{js\varphi} \frac{e^{-js\omega_1 t} - e^{-j\omega t}}{j(s\omega_1 - \omega)}$$

à condition d'exprimer $\dot{\mathrm{I}}$ en fonction des variables d'Euler φ, I, t. La puissance absorbée par les oscillateurs, $\mathrm{N}_0 e \int \dot{x} \mathrm{E} f_1\, d\mathrm{I}$, s'en déduit. Ne gardant que les termes pour lesquels $|\omega - s\omega_1|$ est le plus petit, on retrouve 4. Une cession éventuelle d'énergie n'est possible que par un « groupement » des oscillateurs dans les régions de phase favorable : le calcul des perturbations $\dot{x}_1$ du mouvement montre qu'en effet la moyenne de $\dot{x}_1 \mathrm{E}$ prise sur les phases initiales est positive.

b. La fréquence d'un oscillateur harmonique ($\mathrm{H}_0 = \mathrm{I}\omega_1$) est indépendante de I. Dans ce cas l'énergie absorbée (4) est toujours positive, résultat classique. La fréquence d'un oscillateur anharmonique (non linéaire) est fonction de I; par suite, une assemblée d'oscillateurs anharmoniques répartis uniformément en phase, peut absorber de l'énergie à la fréquence

ω voisine de l'harmonique $s\omega_1$, si $\partial f/\partial \mathrm{I}$ est négatif pour les valeurs $\mathrm{I}(\omega)$ de la région de fréquence $|\omega_s - \omega| < \tau^{-1}$. Ils en cèdent si $\partial f/\partial \mathrm{I}$ est positif dans cette région. Si, en particulier, $z \to \infty$ l'énergie absorbée est donnée en grandeur et signe par

$$\mathrm{W} = -2\pi\tau \mathrm{N}_0 e^2 \mathrm{E}_0^2 \frac{\omega_s^2 x_s^2}{\omega_1} \frac{\partial f}{\partial \mathrm{I}} \left| \frac{\partial \mathrm{I}}{\partial \omega} \right| \qquad (\omega_s = s\omega_1 = \omega).$$

3. *a*. Les résultats précédents doivent être encore valables si, au lieu de charges liées, on considère des électrons libres. Vérifions-le par un calcul direct : Une distribution initiale $nf_0(u)$ d'électrons est perturbée par un champ $\mathrm{E}_0 e^{j(kz-\omega t)}$ longitudinal, après un temps τ, en $f_0 + f_1$ (u, z, t) qui répond à une équation de Boltzman. L'énergie absorbée à τ, par les électrons est

$$\frac{d\mathrm{W}}{dt} = ne \int \mathrm{E} u f_1\, du,$$

soit

$$\mathrm{W}(\tau) = -\frac{ne^2 \mathrm{E}^2}{4} \int \frac{u}{m} f'_0(u) \left[\frac{2 \sin(ku - \omega)\frac{\tau}{2}}{ku - \omega} \right]^2 du; \tag{6}$$

ku définit une fréquence Doppler ω_1 des électrons. (6) s'identifie à (4) si l'on substitue à u la variable $\mathrm{I} = p/k = mu/k$, conjuguée de la « phase » kz. [L'amplitude du champ est en (4) deux fois plus grande qu'en (6) et $\dot{x}^2 \to u^2$.] D'autre part, l'expression de l'énergie des électrons en I n'est pas linéaire.

b. Considérons à titre d'exemple les oscillations électrostatiques d'un plasma d'électrons de distribution $nf_0(u)$. Pour une onde $\mathrm{E}_0 e^{j(kz-\omega t)}$, c'est un milieu de constante diélectrique :

$$\frac{\varepsilon(\omega, k)}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{k^2} \int \frac{f'_0(u)\, du}{u - \frac{\omega}{k}}, \qquad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}.$$

Une onde libre répond à $\varepsilon(\omega, k) = 0$ et son énergie W_{E} peut être positive ou négative,

$$\mathrm{W}_{\mathrm{E}} = \frac{1}{4} \frac{\partial \omega\varepsilon}{\partial \varepsilon} \mathrm{E}_0^2 = \frac{\varepsilon_0 \mathrm{E}^2}{4} \int \frac{f'_0(u)\, du}{\left(u - \frac{\omega}{k}\right)^2}.$$

Si $f'_0(u)$ admet un minimum, le plasma peut être instable : $\omega = \omega_0 + j\gamma$. Considérons le cas limite de γ faible : le développement de $\varepsilon(\omega, k) = 0$ donne γ, et permet le calcul de l'énergie fournie par l'onde

$$\gamma = -\frac{\pi\omega}{2} f'_0\left(\frac{\omega_0}{k}\right) \mathrm{P} \int \frac{f'_0(u)\, du}{\left(u - \frac{\omega}{k}\right)^2}, \qquad \frac{d\mathrm{W}}{dt} = -2\gamma \mathrm{W}_{\mathrm{E}} = -\frac{\pi n e^2 \mathrm{E}_0^2}{4m} \frac{\omega_0}{k^2} f'_0\left(\frac{\omega_0}{k}\right), \tag{7}$$

P, partie principale de Cauchy, exclut de l'intégration un petit intervalle $(\omega_0/k) \pm \eta$. L'expression de γ n'est correcte en toute rigueur que si $\gamma/k < \eta$. (7) est la limite $\tau \to \infty$ de (6) à un terme $1/2$ près (le champ est créé par les électrons). L'interprétation de (7) est immédiate. Il y a insta-

bilité lorsque l'onde, d'énergie négative, fournit une énergie que les électrons de vitesse ω_0/k absorbent $[(\partial f/\partial u) < 0]$ ou encore lorsque l'onde, d'énergie positive, absorbe une énergie que ces électrons fournissent $[(\partial f/\partial u) > 0]$: l'instabilité du plasma résulte d'un effet « maser classique ».

c. On peut rapprocher de ce problème temporel un problème « spatial » : un faisceau d'électrons $f_0(u)$ pénètre dans une région $z > 0$ où existe un champ longitudinal $E^{j(kz-\omega t)}$. Au lieu de l'énergie par unité de volume, absorbée dans le temps τ, on calculera l'énergie par unité de temps, absorbée dans la région 0, z,

$$P = -\frac{ne^2 E_0^2}{4m}\int f'_0(u)\left[\frac{2\sin\left(\frac{\omega}{u}-k\right)\frac{z}{2}}{k-\frac{\omega}{u}}\right]^2 du = -\frac{ne^2}{4m}\int E_0^2 f'_0(u)\, M_1^2\, du.$$

Une émission à la fréquence ω est possible s'il y a inversion de population à la vitesse $u = \omega/k$. On peut considérer que cette conclusion contient le cas limite (faisceau) d'une distribution de Dirac $\delta(u-u_0)$. Dans ce cas, en effet, la puissance absorbée

$$P = \frac{ne^2 E_0^2}{4m}\frac{d}{du}[M_1^2]_{u=u_0}$$

est négative si $\omega \leq ku_0$.

4. *Conclusions*. — Des oscillateurs quantiques, anharmoniques, cèdent de l'énergie par stimulation lorsque leur population est inversée. Ce résultat s'étend à un ensemble d'oscillateurs non linéaires, uniformément répartis en phase, et à des faisceaux non modulés, soumis à un champ incohérent ou non.

L'inversion doit alors être définie en fonction de la variable conjuguée canonique de la phase. Elle peut s'exprimer d'une autre manière : à l'équilibre thermique, la densité dans l'extension en phase est

$$f(I) \simeq e^{-\frac{\varepsilon(I)}{kT}}, \qquad \frac{\partial f}{\partial I} = -\frac{\omega}{kT}f$$

et f est fonction décroissante de I. Ces relations définissent formellement la température $T(\omega)$ d'une distribution quelconque : une assemblée de charge se comporte comme une résistance négative aux fréquences où leur température est négative. C'est la contrepartie « classique » d'un énoncé bien connu, relatif aux masers.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. Planck, *Warmestrahlung*, 4e édition, Q. Barth, Leipzig, 1921.
(2) W. Pauli, *Handbuch der Physik*, 1re édition, J. Springer, Berlin, 1925; vol. XXIII, p. 9 et 86.
(3) I. Sobel'man et I. V. Tyutin, *Usp. Fiz. Nauk*, 79, 1963, p. 595-619.
(4) H. Kallmann, *Optical Maser*, Polytechnic Press, 1963, p. 1 à 11.
(5) J. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 1959, p. 504.

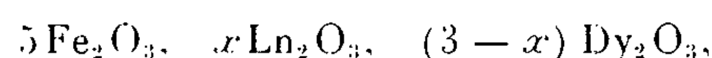
(*Laboratoires de la C. S. F.*,
à Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.)

MAGNÉTISME. — *Propriétés cristallines et magnétiques des grenats mixtes de dysprosium et de terres cériques*. Note (*) de MM. **Gérard Villers**, **Paul Lombard** et **Jean Loriers**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie l'effet de la substitution du dysprosium par des terres cériques (La, Pr, Nd, Sm, Eu) dans le composé : 5 Fe_2O_3, 3 Dy_2O_3. On observe une dilatation de la maille cristalline, une diminution de la saturation absolue, de la température de compensation et une légère élévation des températures de Curie. On discute les résultats obtenus.

La formation d'un grenat de terres rares dépend du rayon ionique du lanthanide (1). Dans des travaux antérieurs [(2), (3)] nous avions étudié les possibilités d'existence de grenats mixtes d'yttrium et de terres cériques. Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude similaire avec les grenats à base de dysprosium.

Nous avons préparé, à cet effet, une série de composés répondant à la formule générale



$$5\,Fe_2O_3,\quad x\,Ln_2O_3,\quad (3-x)\,Dy_2O_3,$$

dans laquelle Ln représente une des cinq terres cériques : lanthane, praséodyme, néodyme, samarium ou europium.

La technique de synthèse de ces grenats a été décrite dans une Note antérieure (3).

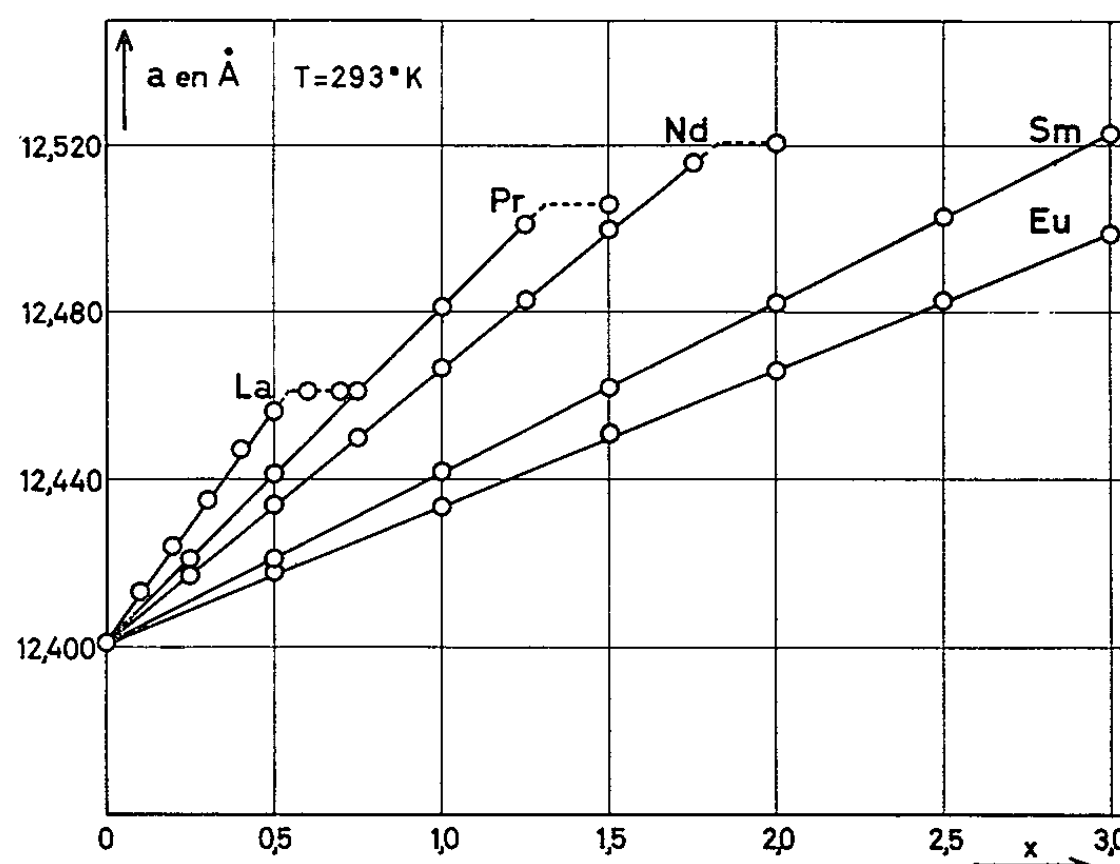


Fig. 1.

L'étude cristallographique a été faite au moyen de la méthode Debye-Scherrer de diffraction des rayons X. La figure 1 représente la variation, à la température ambiante, du paramètre a de la maille cristalline en fonction de x. Les valeurs de a augmentent linéairement avec la quantité de terre cérique substituée au dysprosium. Cette croissance est d'autant

plus rapide que l'ion cérique est plus volumineux. On observe, en outre, une limite de substitution d'autant plus basse que le rayon d'ion de l'élément substituant est plus grand. Avec le lanthane ($r = 1,22$ Å) la substitution au dysprosium n'est possible que jusqu'à une teneur de 0,5 La_2O_3 environ, alors que pour le praséodyme et le néodyme ($r = 1,16$ et 1,15 Å), les teneurs limites sont respectivement de l'ordre de 1,25 et 1,75. Par contre, avec le samarium ($r = 1,13$ Å) et l'europium ($r = 1,12$ Å), la phase grenat est unique pour toutes les proportions de la terre cérique. Ces résultats concordent avec ceux de Bertaut et Forrat [1]

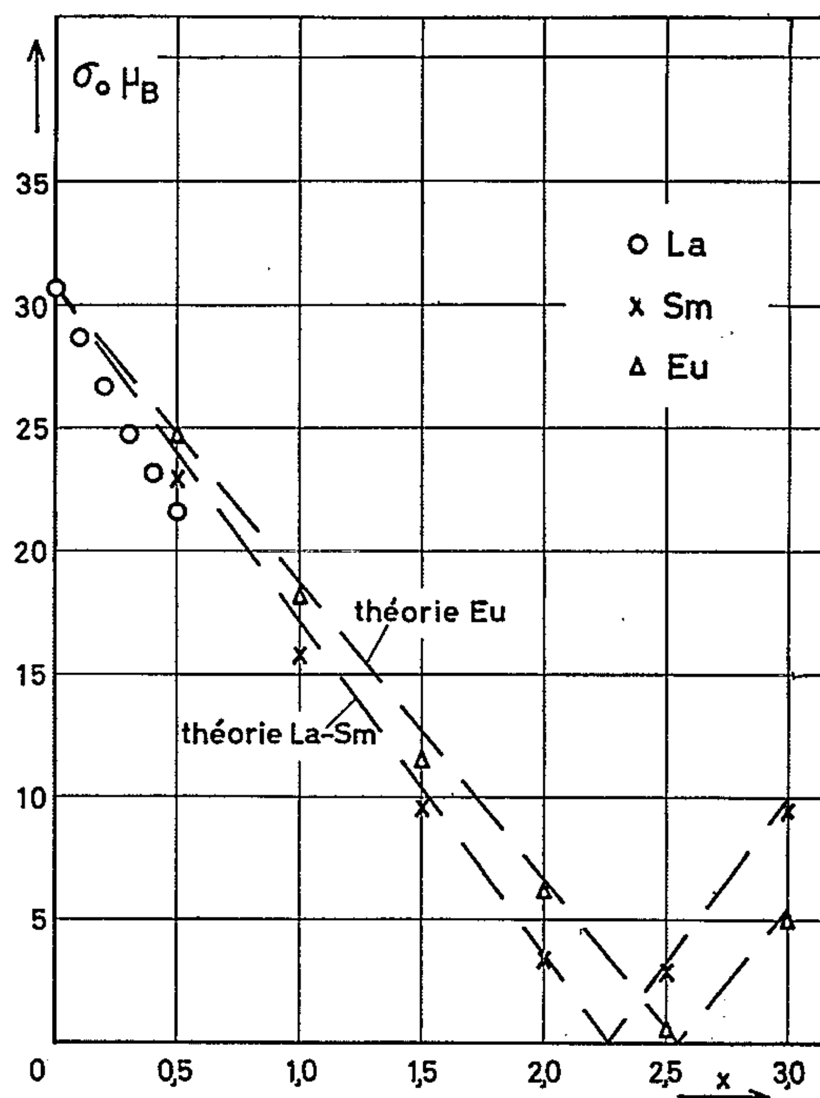


Fig. 2.

selon lesquels la stabilité du réseau cristallin d'un grenat dépend du rapport du rayon ionique moyen des terres rares et de celui du fer trivalent.

La mesure des températures de Curie ne fait apparaître qu'une légère augmentation de celles-ci lorsqu'on substitue la terre cérique au dysprosium. Par rapport à la température de Curie du grenat de dysprosium pur (550°K environ), l'écart observé n'excède pas 20°.

A partir des courbes d'aimantation spontanée en fonction de la température $\sigma_s = f(T)$, nous avons tenté de déterminer par extrapolation l'aimantation absolue $\sigma_0 \mu_B$ à 0°K. Les résultats obtenus sont représentés, en fonction de la teneur x en terre cérique, par les points de la figure 2. La valeur trouvée pour le grenat de dysprosium pur est de 30,7 μ_B, ce qui, dans l'hypothèse du couplage des sous-réseaux magnétiques proposée par L. Néel, correspond à un moment de 6,8 μ_B pour l'ion Dy^{3+}.

En ce qui concerne les grenats mixtes contenant du lanthane ($0 \leqq x \leqq 0,5$) du samarium et de l'europium ($0 \leqq x \leqq 3$), la détermi-

nation de $\sigma_0 \mu_B$ se fait avec une bonne approximation. Les points expérimentaux marquent une diminution régulière en fonction de x, et se placent sensiblement sur deux droites représentant les variations théoriques du moment de ces grenats : l'une correspond au cas d'un ion substituant Ln^{3+} non magnétique, l'autre, à la substitution par l'europium. Pour définir ces droites, nous avons utilisé, comme valeurs des moments magnétiques, 6,8 μ_B pour l'ion Dy^{3+} et 0,75 μ_B pour l'ion Eu^{3+}. Cette dernière valeur, que nous avions déterminée dans un travail antérieur sur les grenats d'yttrium-europium ([3]), se trouve ainsi vérifiée de manière très satisfaisante. Quant au lanthane et au samarium, si l'on peut considérer qu'ils

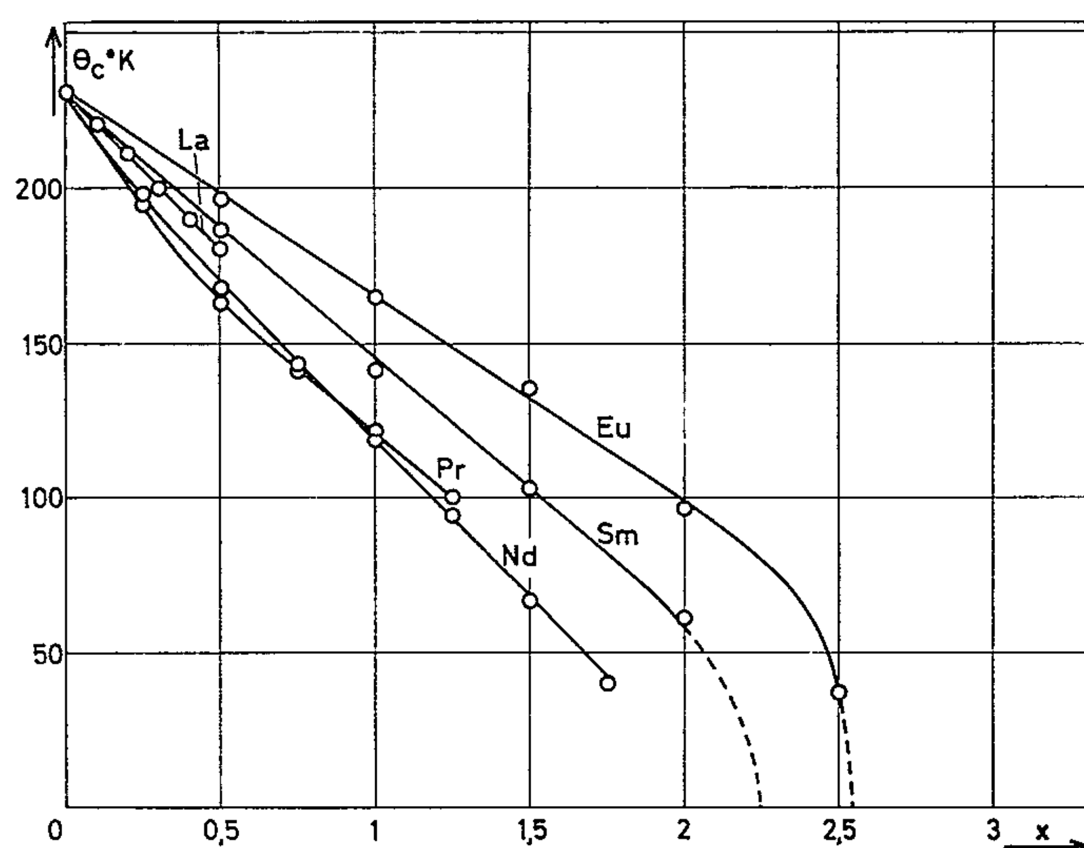


Fig. 3.

se comportent, en première approximation, comme des éléments non magnétiques, ils n'ont toutefois pas une influence exactement identique, car la présence du lanthane entraîne une diminution plus rapide de σ_0 que ne le fait le samarium. Ce phénomène peut s'expliquer, d'une part, par la grosseur exceptionnelle de l'ion La^{3+} qui provoque un « effet de dilution » ([4]) important des ions magnétiques, d'autre part, par le fait que le samarium, bien qu'ayant un moment total nul, possède un moment orbital et un moment de spin non nuls, contrairement au lanthane. L'ion Sm^{3+} peut ainsi servir de « relais » aux interactions magnétiques, lesquelles demeurent beaucoup plus fortes que dans les grenats contenant du lanthane.

Les courbes théoriques de la figure 2 coupent respectivement l'axe des abscisses pour $x \simeq 2{,}3$ avec le samarium, et $x \simeq 2{,}5$ pour l'europium. Ces valeurs, extrapolées, se retrouvent, avec une bonne approximation, sur la figure 3 dont les courbes représentent la variation de la température de compensation θ_c°K en fonction de x; cette dernière est notablement abaissée par la substitution de la terre cérique au dysprosium.

Dans le cas des grenats de dysprosium substitués par du praséodyme ou du néodyme, la détermination de la saturation absolue est assez délicate, car la courbe $\sigma = f(T)$ présente un maximum aux environs de 20°K. Qualitativement, on peut remarquer que l'aimantation à 0°K diminue beaucoup plus rapidement dans les grenats contenant Pr^{3+} ou Nd^{3+} porteurs de moments que dans ceux renfermant du samarium dont le moment

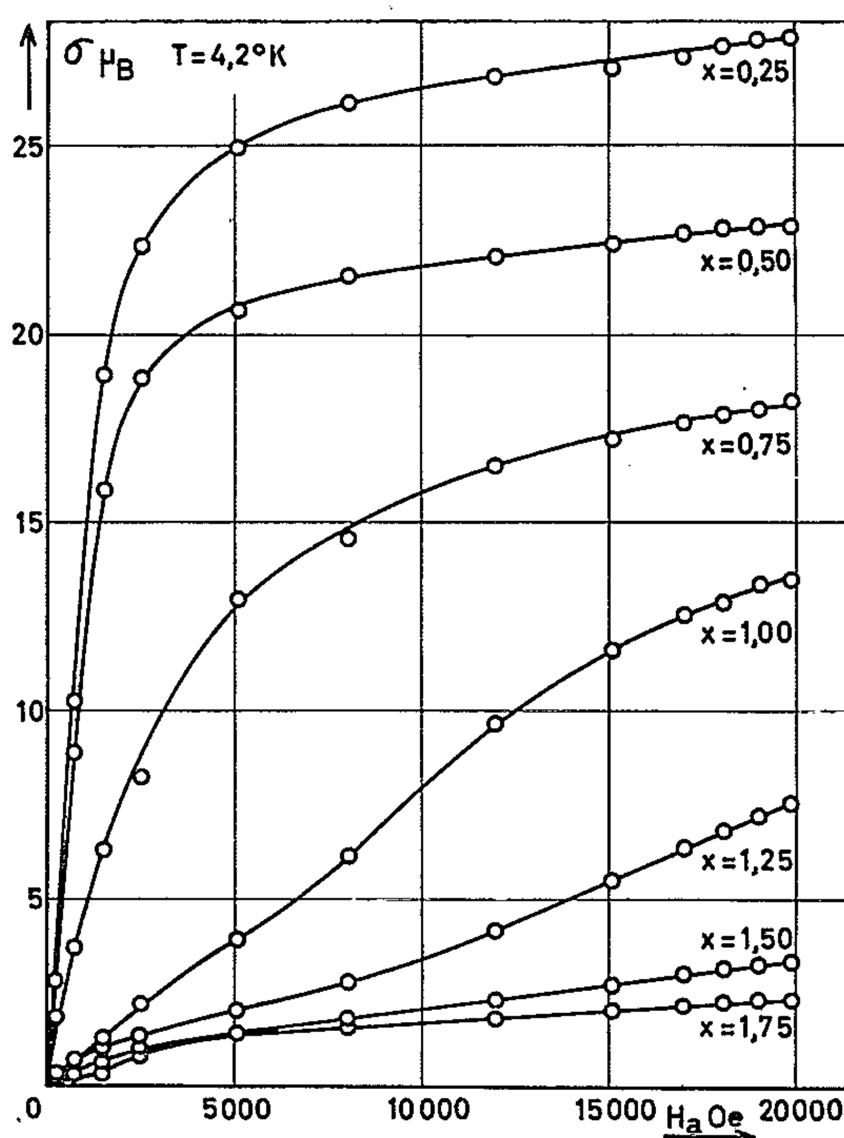


Fig. 4.

résultant est nul. On peut en conclure, en accord avec des résultats déjà publiés ([5]), que dans ces grenats mixtes les moments des terres yttriques et des terres cériques ne se couplent pas parallèlement. Par ailleurs, on a constaté que les courbes de première aimantation évoluent, quand x augmente, d'une manière qui laisse supposer un changement de structure magnétique. Nous donnons à titre d'exemple (*fig.* 4) les courbes relatives à des grenats mixtes dysprosium-néodyme à la température de 4,2°K; on remarquera, en outre, que la saturation est loin d'être atteinte dans un champ de 20 000 Oe.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1219.
([2]) J. Loriers et G. Villers, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1590.
([3]) G. Villers, J. Loriers et Mlle P. Clerc, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1196.
([4]) G. Villers, P. Lombard et J. Loriers, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2419.
([5]) G. Villers, M. Paulus et J. Loriers, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 466.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide*
et *Laboratoire des Terres rares, C. N. R. S.*,
Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTRONIQUE. — *Utilisation d'une mémoire à phosphorescence pour l'extraction rapide des signaux périodiques* (1). Note (*) de MM. **Pierre Veillet** et **Jean-Noël Aubrun**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les méthodes utilisées pour extraire un signal périodique du bruit de fond visent à réaliser une moyenne du signal sur $\mathcal{N}$ périodes; le gain en rapport signal/bruit est alors $\sqrt{\mathcal{N}}$. Pour utiliser pleinement le temps de l'expérience, il faut enregistrer à chaque période toute l'information à extraire; divers systèmes ont été proposés ou réalisés en ce sens (2) :

....

Nous exposons ici une méthode d'extraction utilisant comme mémoire un tambour phosphorescent; et nous en décrivons la réalisation.

1. Utilisation d'une mémoire a phosphorescence. — *a. Principe.* Une substance phosphorescente se comporte vis-à-vis de flux lumineux variables dans le temps, reçus puis réémis, comme un filtre passe bas $A_S(\omega)$. Nous avons pensé à utiliser cette propriété pour réaliser la moyenne pondérée d'un signal traduit en flux lumineux. Chaque cristal phosphorescent ayant cette propriété indépendamment des voisins, une piste phosphorescente constitue un ensemble presque continu de filtres qui sont comparables aux canaux de l'échantillonneur multicanal. La commutation est ici remplacée par le défilement continu des éléments de la piste devant une fente lumineuse d'éclairement proportionnel au signal d'entrée, qui est ici l'analogue de l'impulsion dans les échantillonneurs (3); la lecture se fait au moyen d'un système photosensible placé derrière une seconde fente.

b. Réalisation (*fig.* 1). — La piste phosphorescente est déposée sur un cylindre de rayon R entraîné par un moteur synchrone tournant à la

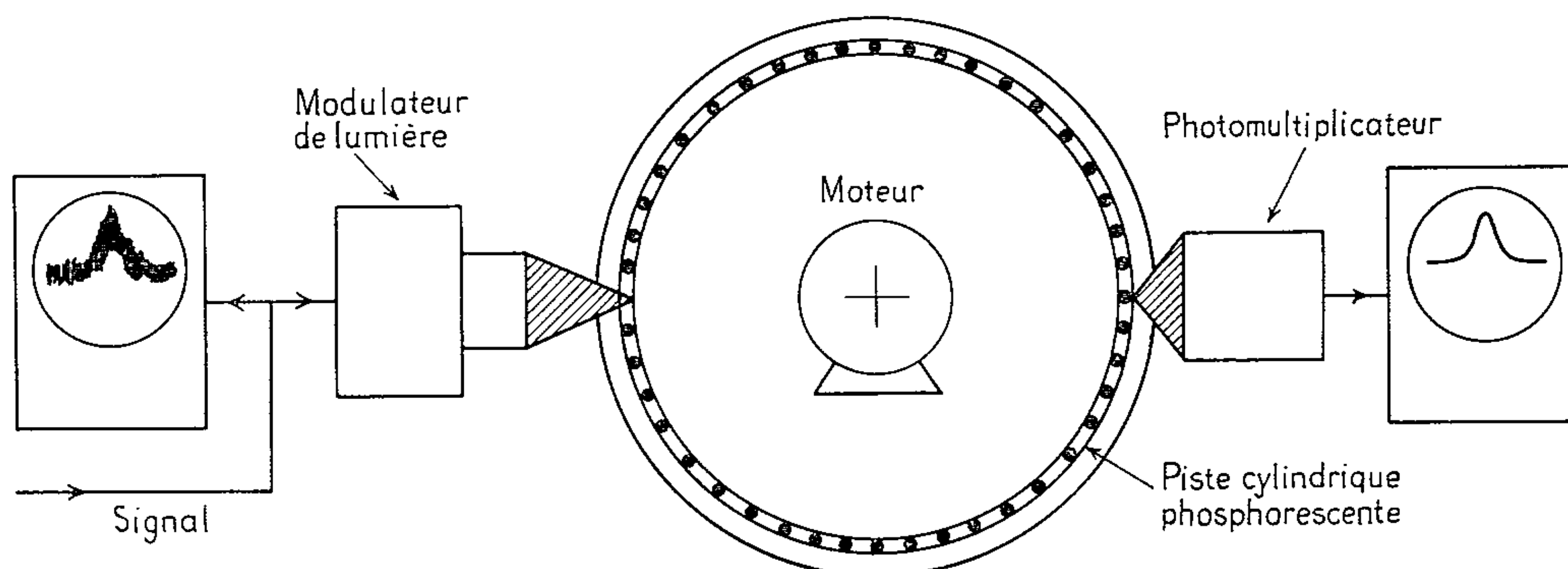


Fig. 1. — Schéma général de l'appareil réalisé.

fréquence $1/T = \Omega/2\pi$ du signal. Un modulateur de lumière donne sur la piste une fente image de largeur e, parallèle à la génératrice du cylindre, et dont l'éclairement est proportionnel au signal. Le système de lecture est un photomultiplicateur placé derrière une fente de largeur e' disposée comme la première.

Caractéristiques principales. — Pour l'appareil réalisé, le cylindre tourne à 50 Hz et le modulateur a une bande passante de 10 kHz; les fentes sont assez fines pour conserver au système une bande passante de 10 kHz, soit environ 200 harmoniques du signal.

. . . .

2. Théorie de l'extraction sur piste phosphorescente. — *a. Relations générales.* — Considérons une génératrice du cylindre repérée par sa position angulaire φ par rapport à une génératrice origine. A chaque période, cette génératrice φ est éclairée par la fente d'entrée, puis éclaire la fente de lecture, pendant un court instant.

Le rapport du flux lumineux reçu par la génératrice au flux lumineux traversant la fente d'entrée constitue un « gain périodique » au sens défini dans une Note précédente ([3]) dont nous utilisons les notations, soit

$$G(t, \varphi) = \sum_n C_n \exp[jn(\Omega t + \varphi)].$$

De même, le rapport du flux utile reçu de la génératrice φ par la fente de lecture au flux total émis par la génératrice est

$$G'(t, \varphi) = \sum_n C'_n \exp[jn(\Omega t + \varphi + \varphi_0)],$$

φ_0 désignant l'écart angulaire des deux fentes.

En conduisant le calcul comme pour les « systèmes à gain périodiques » simples, on trouve la relation entre les transformées de Fourier ([4]) $x(\omega)$ et $z(\omega)$ des grandeurs d'entrée et de sortie $X(t)$ et $Z(t)$ (signal ou bruit)

$$z(\omega) = \mathcal{G}(\omega) . x(\omega), \tag{1}$$

où

$$\mathcal{G}(\omega) = \sum_n C_{-n} C'_n A_S(\omega - n\Omega) \exp(jn\varphi_0). \tag{2}$$

b. Filtre équivalent. — Le système est donc équivalent à un filtre de gain $\mathcal{G}(\omega)$ dont nous allons étudier les caractéristiques. $A_S(\omega)$ est un filtre passe bas; par conséquent $A_S(\omega - n\Omega)$ n'a de valeur notable que pour ω très voisin de $n\Omega$: au voisinage immédiat de $n\Omega$, on ne conservera donc dans la formule (2) que le terme $A_S(\omega - n\Omega)$. $\mathcal{G}(\omega)$ constitue donc un filtre en « peigne » dont les dents sont indépendantes, de même forme et espacées de Ω.

Pour préciser la forme du gain, il faut étudier le produit $C_{-n} C'_n$. En pratique, les fentes sont symétriques ($C_n = C_{-n}$) et de même largeur ($C_n = C'_n$). Le gain périodique $G(t)$ est représenté par une impulsion périodique plus ou moins arrondie dont la largeur et la forme correspondent à la largeur et à la forme de la fente. L'allure des variations de $C_n C'_n$ est alors représentée par la courbe en pointillés de la figure 2. Le produit $C_n C'_n$ est pratiquement constant pour $n < N$, où $N = \pi R/e$. La courbe en trait plein de la figure 2 représente le gain du filtre en peigne.

c. Transmission du signal. — Le signal est un phénomène périodique de pulsation Ω...

$$S(t) = \sum_k S_k \exp(jk\Omega t).$$

On voit sur la figure 2 que NΩ représente la bande passante du système pour un signal de pulsation Ω. Si tous les harmoniques notables sont d'ordre k inférieur à N, le signal est parfaitement transmis; le calcul donne

$$(3) \qquad Z_S(t) = C^2 \sum_k S_k \exp[jk(\Omega t + \varphi_0)],$$

où C est la valeur constante de C_n et C'_n.

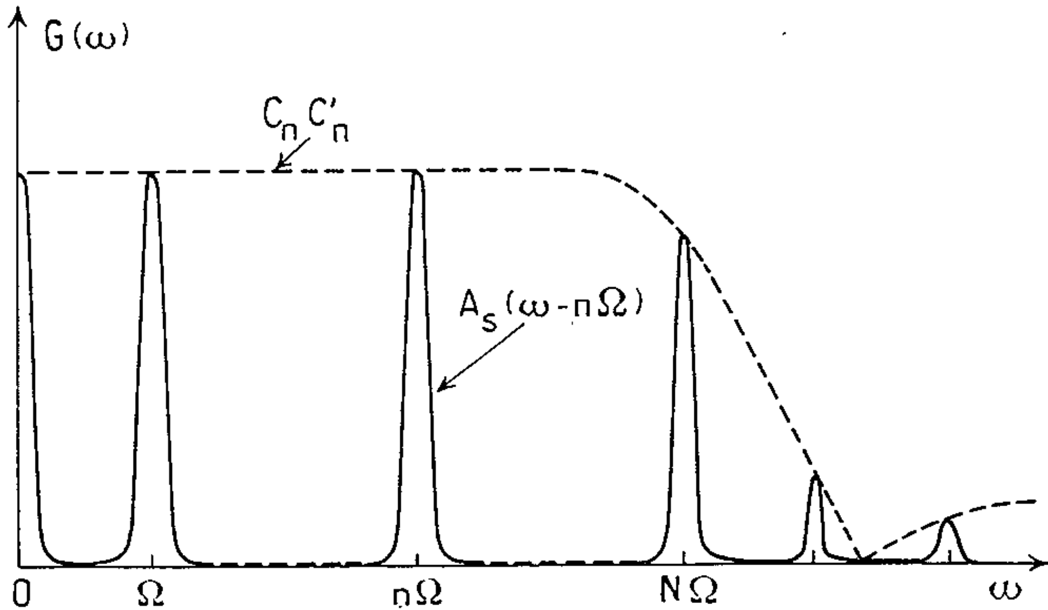


Fig. 2. — Courbe de transmission du système.

d. Transmission du bruit. — De la formule (1) on tire la relation entre les puissances de bruit d'entrée et de sortie $\overline{X}^2$ et $\overline{Z}^2$ et la densité spectrale normée du bruit à l'entrée $x_0^2(\omega)$

. . . .

$$(6) \qquad \overline{Z}^2 = \frac{\overline{X}^2}{2\pi} \sum_k \int_{k\Omega - \frac{\Omega}{2}}^{k\Omega + \frac{\Omega}{2}} \sum_n C_{-n}^2 C_n'^2 A_s^2(\omega - n\Omega)\, x_0^2(\omega)\, d\omega.$$

Nous ferons un calcul approché de $\overline{Z}^2$ dans les hypothèses suivantes :

1° Le spectre de bruit d'entrée est limité vers le haut à une fréquence de coupure F_c; on supposera $N\Omega > F_c$ de telle sorte que tous les C_n intervenant dans le calcul soient égaux à C;

2° Les lobes du filtre en peigne sont suffisamment indépendants pour qu'on puisse négliger les termes où $n \neq k$ dans l'intégrale (6);

3° La variation de $x_0^2(\omega)$ est suffisamment lente pour qu'on puisse supposer $x_0^2(\omega)$ constant à l'intérieur de chaque intervalle d'intégration de la formule (6). Il vient alors

$$(7) \qquad \overline{Z}^2 = \overline{X}^2 C^2 C'^2 \frac{T}{2 T_S},$$

où

$$T_S = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A_S^2(\omega)\, d\omega$$

définit une constante de temps du filtre A_S.

. . . .

e. Gain en rapport signal sur bruit. — Des formules (3) et (7), on tire le gain en rapport signal sur bruit :

$$K = \sqrt{\frac{T}{2T_S}}.$$

4. Résultats. — La photographie de la figure 3 montre l'amélioration obtenue sur un faible signal de résonance magnétique nucléaire dans le cobalt. Les signaux d'entrée et de sortie peuvent être observés sur un même oscillographe bi-courbe. La substance phosphorescente utilisée (sulfure de zinc vert) a, dans les conditions du montage une constante

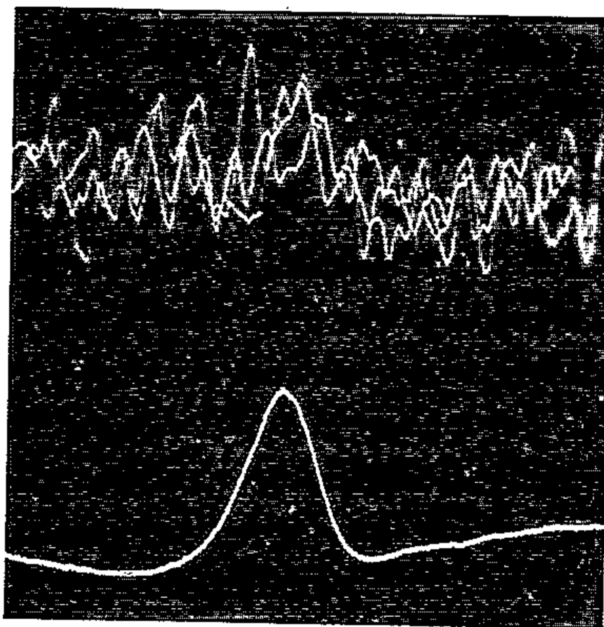


Fig. 3. — Exemple d'amélioration obtenue sur un faible signal de résonance nucléaire.

de temps $T_S = 10$ s. Le cylindre tourne à 50 t/s, soit $T = 20$ ms. Il vient : $K \simeq 30$. Ce qui est bien l'ordre de grandeur de l'amélioration obtenue.

. . . .

Conclusion. — Nous avons réalisé un appareil capable d'extraire du bruit de fond des signaux périodiques faibles, et cela le plus rapidement possible, tout en conservant la possibilité de suivre une évolution lente de la forme du signal.

Ce procédé se caractérise surtout par sa simplicité de réalisation et d'emploi. Il trouve une application immédiate dans l'équipement de spectrographes nucléaires ou électroniques à balayage en fréquence ou en champs.

(*) Séance du 5 avril 1965.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14.637 déposé le 28 octobre 1963, ouvert à la demande des auteurs le 8 mars 1965 (Extrait).

(2) M. Vinokur, *Thèse*; M. P. Klein et G. W. Barton Jr, *Rev. Sc. Instr.*, 34, 1963, p. 754.

(3) J. N. Aubrun et P. Veillet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1696.

(4) Dans le cas du bruit, au sens de la théorie des fonctions aléatoires; R. Fortet, *Cours de probabilités.*

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Évolution temporelle des décharges induites dans les gaz par un laser*. Note (*) de MM. **Claude Breton**, **Maurice Capet**, **Vincent Chalmeton**, **Dong Nguyen Quang** et **Renaud Papoular**, présentée par M. Francis Perrin.

Les expériences décrites ici ont permis : *a*. de préciser les notions de claquage et de seuil; *b*. de mesurer les caractéristiques de la lumière émise; *c*. de faire ressortir le caractère non linéaire de l'interaction lumière-décharge.

Plusieurs théories ont déjà été proposées pour expliquer la décharge provoquée dans un gaz par un faisceau « laser » convergent. Il semble utile de les confronter avec des résultats expérimentaux relatifs à l'évolution temporelle des divers aspects de la décharge.

Nos expériences ont été effectuées dans l'air, l'azote et l'hélium, sous des pressions de 1 à 25 atm, avec un laser déclenché à verre au néodyme et prisme tournant. L'impulsion laser, en forme de demi-sinusoïde de durée 90 ns environ, transporte 1 J au maximum. La fréquence nominale est de 3.10^{14} Hz; en fait, le signal modulé fourni par une cellule photo-

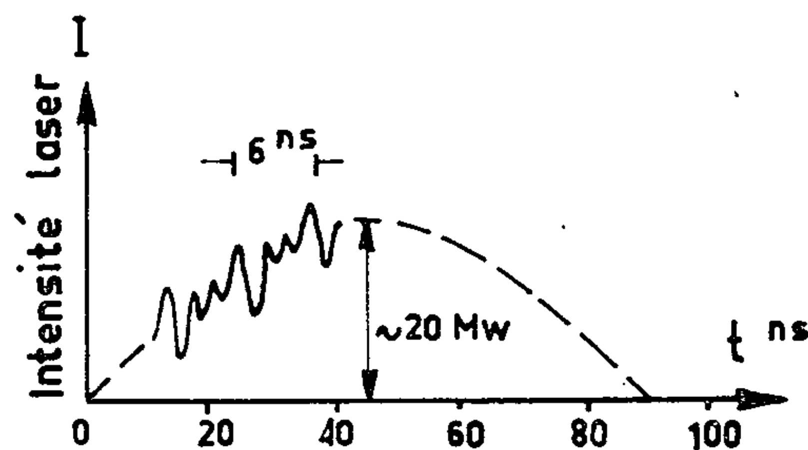


Fig. 1 *a*. — Impulsion « laser » incidente.

électrique rapide (DA 2475, C. S. F.) semble indiquer l'existence de plusieurs modes longitudinaux distants de 170 MHz en fréquence. L'amplitude moyenne du champ électrique au foyer du condenseur, de focale 75 mm, est estimée à environ 2.10^9 V/m, au maximum d'excitation du laser.

La décharge est généralement caractérisée, entre autres choses, par une réduction importante du coefficient de transmission d'une lumière incidente et par une émission propre intense. Nous allons considérer ces deux aspects successivement.

1. *Réduction instantanée de la transmission*. — La figure 1 *a* représente l'impulsion de lumière incidente et la figure 1 *b*, l'impulsion transmise pour différentes valeurs, $\mathcal{E}$, de *l'énergie* incidente, à pression constante (dans l'azote). On voit que la transmission décroît brutalement à partir d'un *seuil d'intensité* I_c, indépendant de $\mathcal{E}$ mais fonction de la pression

pour $\mathcal{E}$ donné (*fig.* 1 *c*). On pourrait définir le *claquage* à partir de cette brusque réduction.

Notons toutefois que cette transition est d'autant plus progressive et le coude d'autant moins accusé que la pression est plus forte. Par ailleurs, des phénomènes anormaux se produisent quelquefois (quelques cas sur 100) : seuil, I_c, inférieur à la moitié de la valeur habituelle; claquage *après* le passage au maximum d'intensité, quand ce maximum est voisin du I_c normal.

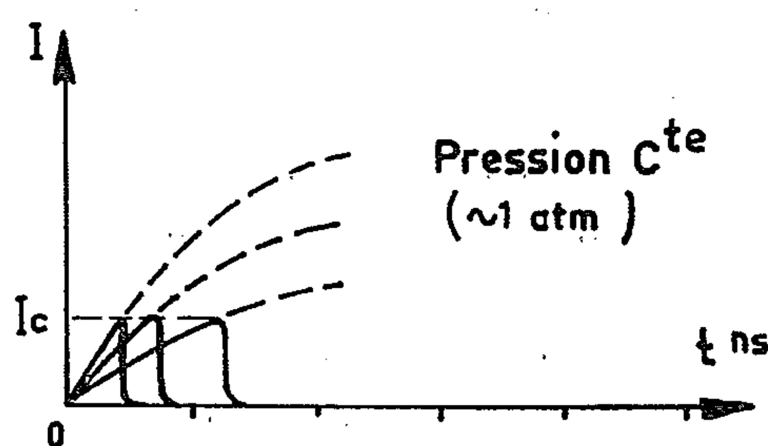


Fig. 1 *b*. — Impulsions transmises à pression constante.

Dans l'hélium, les choses se compliquent : pour la plupart des pressions et des énergies d'impulsion, la réduction instantanée de transmission est faible et suivie d'une remontée et d'un maximum secondaire plat; dans certains cas, il apparaît seulement un petit creux. Mais alors, la *modulation de l'impulsion transmise est très modifiée :* c'est d'ailleurs la

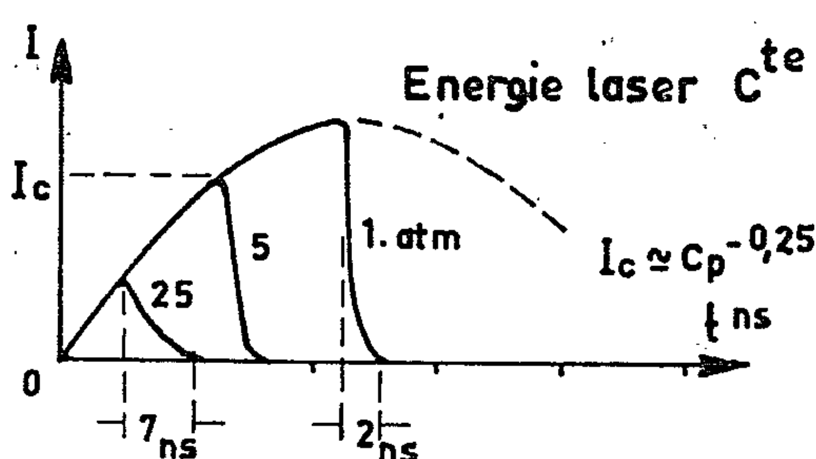


Fig. 1 *c*. — Impulsions transmises à énergie laser constante.

première manifestation notable de l'interaction faisceau-gaz quand l'énergie de l'impulsion laser croît à partir de zéro.

2. *Transmission d'un faisceau auxiliaire de sondage.* — Une partie du faisceau laser est focalisée sur la décharge perpendiculairement au faisceau principal et après avoir parcouru un trajet égal. Son intensité n'est jamais assez forte pour provoquer, seule, le claquage. Mais, lorsque l'intensité du faisceau principal dépasse le seuil, le *faisceau auxiliaire est atténué et ce d'autant plus que son énergie $\mathcal{E}'$ est plus élevée* (*fig.* 1 *d*, où $\mathcal{E}_{\max/1000} < \mathcal{E}' < \mathcal{E}_{\max/10}$ mais où les courbes sont normalisées). Ainsi,

le coefficient de transmission de la lumière du laser à travers la décharge *dépend explicitement de son intensité* aussi bien que des propriétés du gaz telles qu'elles sont déterminées par le passage du faisceau laser.

D'autre part, pour chaque courbe, la transmission décroît entre $t = 30$ et $t = 70$ ns (au moins), en dépit de la décroissance simultanée de l'intensité. Il semble donc que la décharge n'ait pas encore cessé de se développer à ce moment.

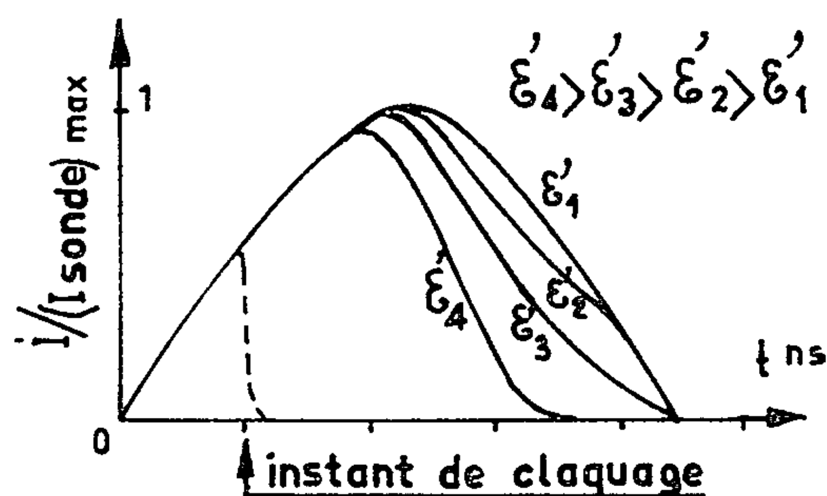


Fig. 1 *d*. — Transmission d'un faisceau auxiliaire transversal.

Enfin, si le point d'intersection des faisceaux principal et secondaire se déplace le long du faisceau principal, l'interaction passe par un maximum (centre de la décharge) et s'annule à $\pm$ 3 mm environ de ce centre. La décharge s'étend donc *instantanément* sur une longueur de quelques millimètres autour du foyer nominal.

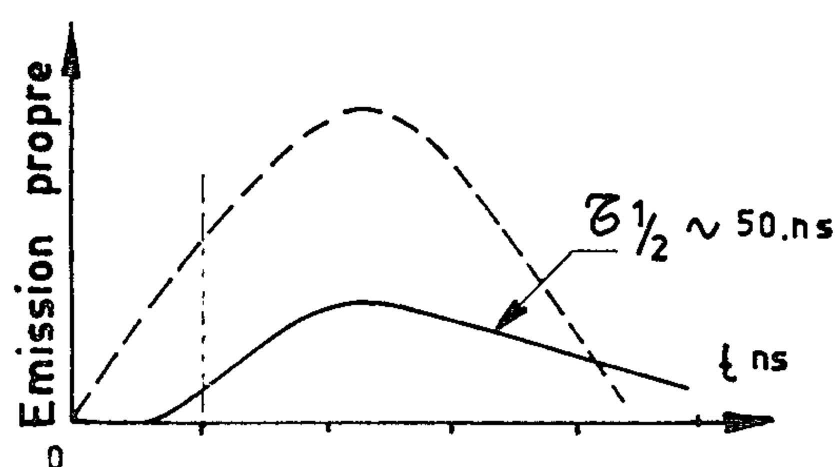


Fig. 1 *e*. — Émission propre de la décharge.

3. *Émission propre de lumière.* — Certains auteurs [(1), (2)] ont déjà remarqué une émission intense et de courte durée, au début de la décharge, et qu'il faut distinguer de la luminescence ultérieure plus faible. Nous avons étudié cette émission à l'aide d'un P. M. 56 UVP (photocathode S. 13, temps de résolution $\sim$ 2 ns) et d'une caméra électronique.

a. Le spectre est pratiquement continu et son intensité croît de 7 500 à 2 500 Å;

b. Cette émission commence peu après l'arrivée de l'impulsion et atteint un maximum avant la fin de celle-ci (*fig*. 1 *e*);

c. Le temps de montée est d'autant plus bref que la pression est basse et l'énergie, $\mathcal{E}$, grande; on peut dire alors qu'il coïncide avec la chute de la transmission;

d. Lorsque la pression croît ou que l'énergie $\mathcal{E}$ décroît, le maximum a lieu de plus en plus tard et sa valeur décroît;

e. Si l'on s'approche du seuil I_c, *sans l'atteindre*, il y a quand même une émission, mais très faible;

f. Le point le plus lumineux de la décharge *se déplace vers le foyer nominal* avec une vitesse de plusieurs kilomètres par seconde;

g. Les centres émetteurs sont répartis autour du centre de la décharge, dans un rayon de plusieurs millimètres; leur intensité décroît rapidement en fonction de la distance au centre, sans que le spectre d'émission soit notablement modifié; toutefois le maximum d'émission de la périphérie a lieu 40 ns environ après le maximum du centre.

En conclusion, il apparaît que :

1. L'interaction faisceau-gaz est déjà forte bien avant que le seuil soit atteint.

2. Les interactions sont fortement non linéaires en fonction de l'intensité lumineuse.

3. Les variations de l'émission et de la transmission sont d'autant plus lentes que la pression est élevée et l'énergie laser, faible.

4. Il existe une relation entre l'interaction faisceau-gaz et le spectre de la lumière laser.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) R. W. Minck, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 1, 1964, p. 252.
(2) S. A. Ramsden et W. E. R. Davies, *Phys. Rev. Lett.*, 13, n° 7, 1964, p. 227.

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C.E.A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

SPECTROSCOPIE. — *Mesure du degré de polarisation d'un faisceau lumineux dans l'ultraviolet lointain au moyen d'un analyseur par réflexion et applications.* Note (*) de MM. **Edmond Uzan**, **Henri Damany** et **Jacques Romand**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le degré de polarisation du faisceau lumineux diffracté par un réseau utilisé en incidence tangentielle a été mesuré à 584 Å, en faisant usage d'un miroir analyseur. Les courbes du pouvoir polariseur et du pouvoir réflecteur de ce miroir en fonction de l'angle d'incidence ont été tracées pour divers analyseurs : verre, or, aluminium.

A partir des résultats expérimentaux, nous avons déduit les constantes optiques des échantillons utilisés comme analyseur.

La diffraction d'un faisceau de lumière naturelle par un réseau donne un faisceau partiellement polarisé linéairement ([1]), dont le degré de polarisation V peut être mesuré, en particulier, en utilisant un miroir analyseur M sous 45° d'angle d'incidence en deux positions croisées du plan d'incidence ([2]).

Désignons par I_{in} l'intensité du faisceau F_1 diffracté par le réseau et qui tombe sur l'analyseur M, et par I_M et I_m les intensités du faisceau F_2

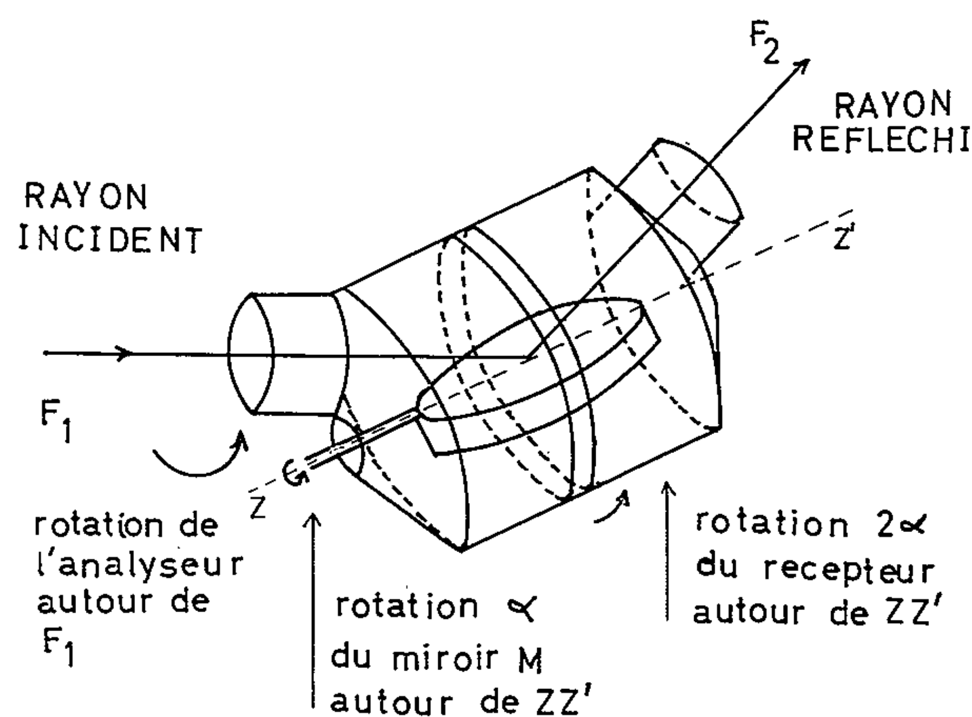


Fig. 1.

réfléchi par l'analyseur, lorsque les plans d'incidence sur le réseau et sur M sont respectivement parallèles et perpendiculaires (*fig.* 1).

Le pouvoir réflecteur du miroir est donné par la relation $R = (I_M + I_m)/2 I_{in}$, et le produit $PV = A$ du degré de polarisation V de F_1 par le pouvoir polariseur $P = (R_\perp - R_\parallel)/(R_\perp + R_\parallel)$ de M s'exprime par le rapport

$$A = PV = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m}.$$

La valeur V est alors donnée ([2]) par la relation

$$V = A\left[\frac{4}{3 - \sqrt{1 + 8R}} - 1\right].$$

Nous avons utilisé un monochromateur à réseau concave en incidence tangentielle ([3]), auquel était associé une lampe à décharge dans l'hélium ([4]), fournissant avec une intensité notable la raie 584 Å de He_I.

Le dispositif analyseur, associé à un récepteur photoélectrique, permet de mesurer l'intensité du faisceau F_2 à des angles d'incidence pouvant varier de façon continue de 35 à 80°. En outre, à tout angle d'incidence, il peut tourner autour du faisceau incident F_1. Les valeurs de I_M et I_m peuvent donc être mesurées directement lorsque le dispositif est monté à la sortie du monochromateur. Par contre, pour la mesure de I_{Inc}, on doit retirer de l'enceinte le miroir M qui n'est pas escamotable. Il en résulte,

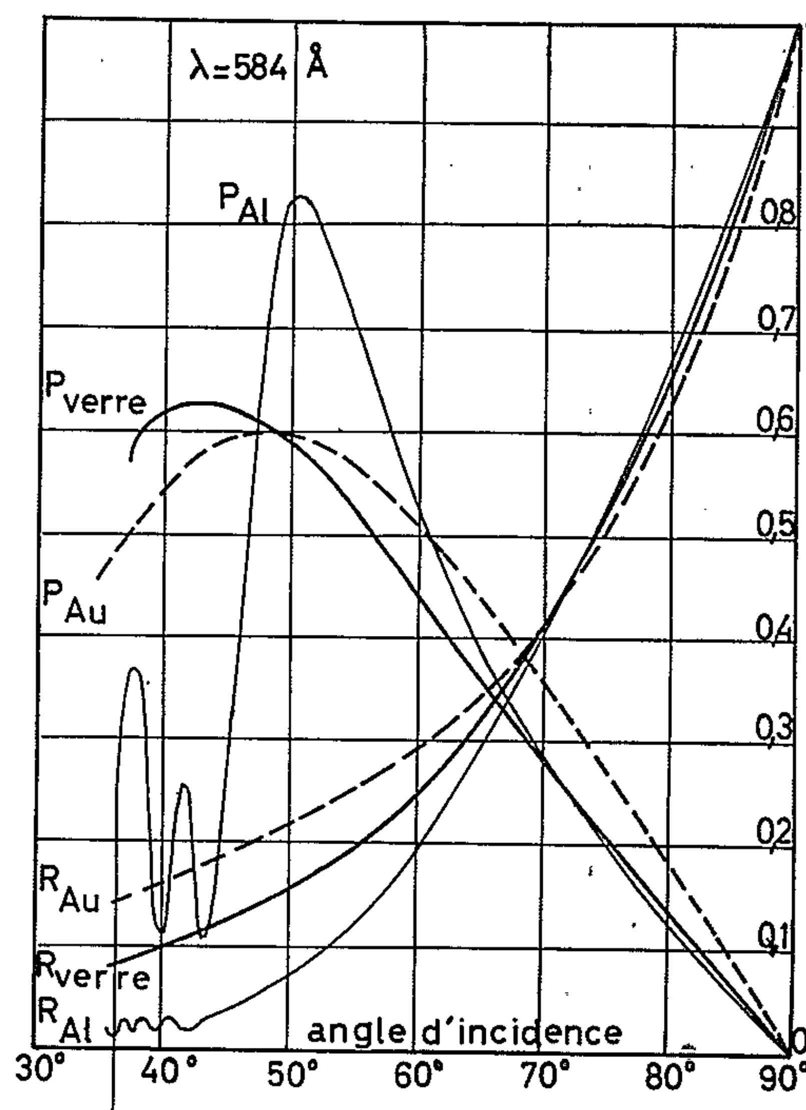


Fig. 2.

compte tenu des instabilités, en particulier celles dues à la source, que la mesure de I_{Inc} offre une précision moindre (5 %) que celle de I_M et I_m (1 %).

Les mesures ont été faites en utilisant deux réseaux. L'un est une réplique recouverte d'une couche d'aluminium et dont les facettes sont orientées de façon telle que l'incidence effective est de 84°35'; les mesures directes donnent :

$$V_{Al} = 0,24 \pm 0,02.$$

L'autre réseau est un original gravé sur verre, l'angle d'incidence est alors de 82°.

Afin d'éviter une nouvelle mesure de I_{Inc}, nous avons utilisé dans ce cas la relation $V_V/V_{Al} = A_V/A_{Al}$, qui est valable à tout angle d'incidence

lorsqu'on conserve le même analyseur. Nous obtenons alors indirectement $V_V = 0{,}14 \pm 0{,}01_5$.

Par ailleurs, et dans le but de confronter les mesures expérimentales avec les prévisions théoriques ([5]) concernant les propriétés polarisantes des miroirs dans l'ultraviolet lointain, nous avons effectué une étude des variations de P et R en fonction de l'angle d'incidence sur le miroir.

La figure 2 représente les résultats obtenus pour des miroirs de verre, soit nu, soit recouvert de couches d'or et d'aluminium déposées par évaporation sous vide. Les épaisseurs sont respectivement de 800 Å pour l'or et de 2 500 Å pour l'aluminium. L'aspect général de ces courbes est bien celui prévu théoriquement : les valeurs élevées de P (cas de l'aluminium) correspondent à un domaine étroit de l'angle d'incidence, donc à une faible ouverture du faisceau utile, et de plus dans cette région le pouvoir réflecteur R est médiocre. L'utilisation d'un matériau tel que l'or semble préférable. On peut ajouter que les fluctuations de la courbe $R(i)_{Al}$ sont interprétées comme résultant d'un phénomène d'interférence, la longueur d'onde 584 Å étant comprise dans la région de transparence de l'aluminium ([6]); celles de $P(i)_{Al}$ ont vraisemblablement la même origine.

Une évolution dans le temps (croissance) a été constatée pour $P(i)_{Al}$. Elle résulte de la formation d'une couche oxydée en surface, nos échantillons étant conservés sans précautions spéciales.

Les mesures du pouvoir réflecteur ont été utilisées pour la détermination des constantes optiques à partir des abaques R = Cte dans le plan (ν, $\varkappa$) ([7]), et ont donné les résultats suivants :

$$\text{Al}\begin{cases}\nu = 0{,}84,\\ \varkappa = 0{,}13,\end{cases}\qquad \text{Verre}\begin{cases}\nu = 0{,}82,\\ \varkappa = 0{,}40,\end{cases}\qquad \text{Au}\begin{cases}\nu = 0{,}84,\\ \varkappa = 0{,}72,\end{cases}$$

Une autre méthode (8), permettant d'atteindre ν et $\varkappa$ à partir des coordonnées du maximum de la courbe $P(i)$, a conduit aux valeurs suivantes dans le cas du verre nu : $\nu = 0{,}76$ et $\varkappa = 0{,}46$ et dans le cas de l'or : $\nu = 0{,}82$ et $\varkappa = 0{,}62$.

La courbe $P(i)_{Al}$, obtenue avec la couche étudiée, ne peut être utilisée du fait de la présence du phénomène d'interférence, dont les perturbations peuvent intervenir jusque dans la région du maximum.

Compte tenu de l'imprécision graphique de la méthode des abaques pour obtenir les valeurs de ν et $\varkappa$, et de l'imprécision expérimentale de I_{inc}, l'accord entre les deux méthodes semble satisfaisant.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) E. A. Yakovlev et F. M. Gerasimov, *Opt. and Spectr.*, 10, 1961, p. 50.
([2]) H. Damany, *Rev. Opt.*, 1965 (sous presse).
([3]) J. Romand et B. Vodar, *Optica Acta*, 2, n° 4, 1962, p. 371.
([4]) E. Uzan, *Diplome d'Études Supérieures*, Paris, 1965.
([5]) H. Damany, *Optica Acta*, 1965 (sous presse).
([6]) W. C. Walker, O. P. Rustgi et G. L. Weissler, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 471.
([7]) R. Tousey, *J. Opt. Soc. Amer.*, 29, n° 6, 1939, p. 235.
([8]) R. F. Potter, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 904.

(*Laboratoire des Hautes pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détermination expérimentale des vitesses des molécules réfléchies après impact sur une surface solide, d'un jet moléculaire de grande vitesse.* Note (*) de M. **Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Pour déterminer la vitesse des molécules réfléchies obtenues à partir d'un jet moléculaire d'argon de grande vitesse heurtant une surface solide, nous avons appliqué une méthode d'échantillonnage dérivée de celle que nous avons utilisée dans la mesure des vitesses des molécules incidentes d'énergie cinétique relativement faible ([1]).

On extrait les ions de la source H. F. au moyen d'une tension continue et l'on applique des impulsions I à un condensateur plan qui déflecte périodiquement le faisceau d'ions, découpant ainsi le jet moléculaire en créneaux rectangulaires.

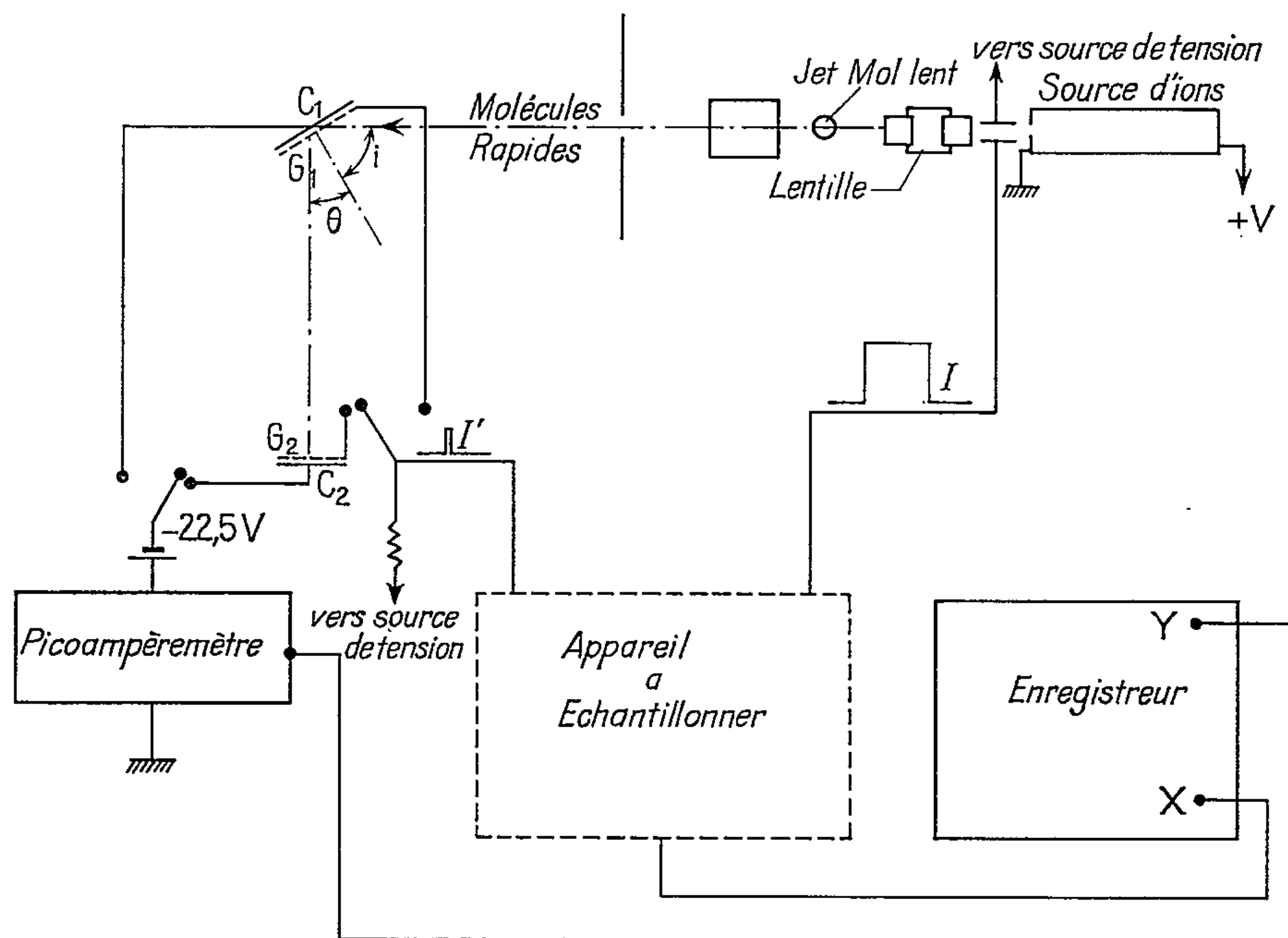


Fig. 1.

L'examen du signal produit par l'impact des « paquets » de molécules sur la cible C_1 ainsi que par leur arrivée sur la cible C_2, après réflexion sur la première cible, se fait par la méthode d'échantillonnage décrite dans une Note précédente ([1]). Le dispositif utilisé est le suivant :

On reçoit le jet moléculaire incident sur une cible C_1 dont on peut faire varier l'angle d'inclinaison. On mesure le temps de vol entre cible C_1 et une cible C_2 en aluminium, portée par un bras mobile dont le déplacement est télécommandé (*fig.* 1).

De manière à faire varier la distance de vol on utilise également un deuxième bras portant une cible C_3 identique à C_2, mais à une distance différente de la cible C_1 (*fig.* 2).

On commence par déterminer le temps de vol t_1 des molécules incidentes nécessaire pour atteindre la cible C_1, puis on détermine le temps de vol total correspondant à l'arrivée des molécules réfléchies sur la cible C_2, l'origine des temps étant toujours le début de l'impulsion I. On obtient alors deux courbes d'enregistrement correspondant aux molécules incidentes et aux molécules réfléchies.

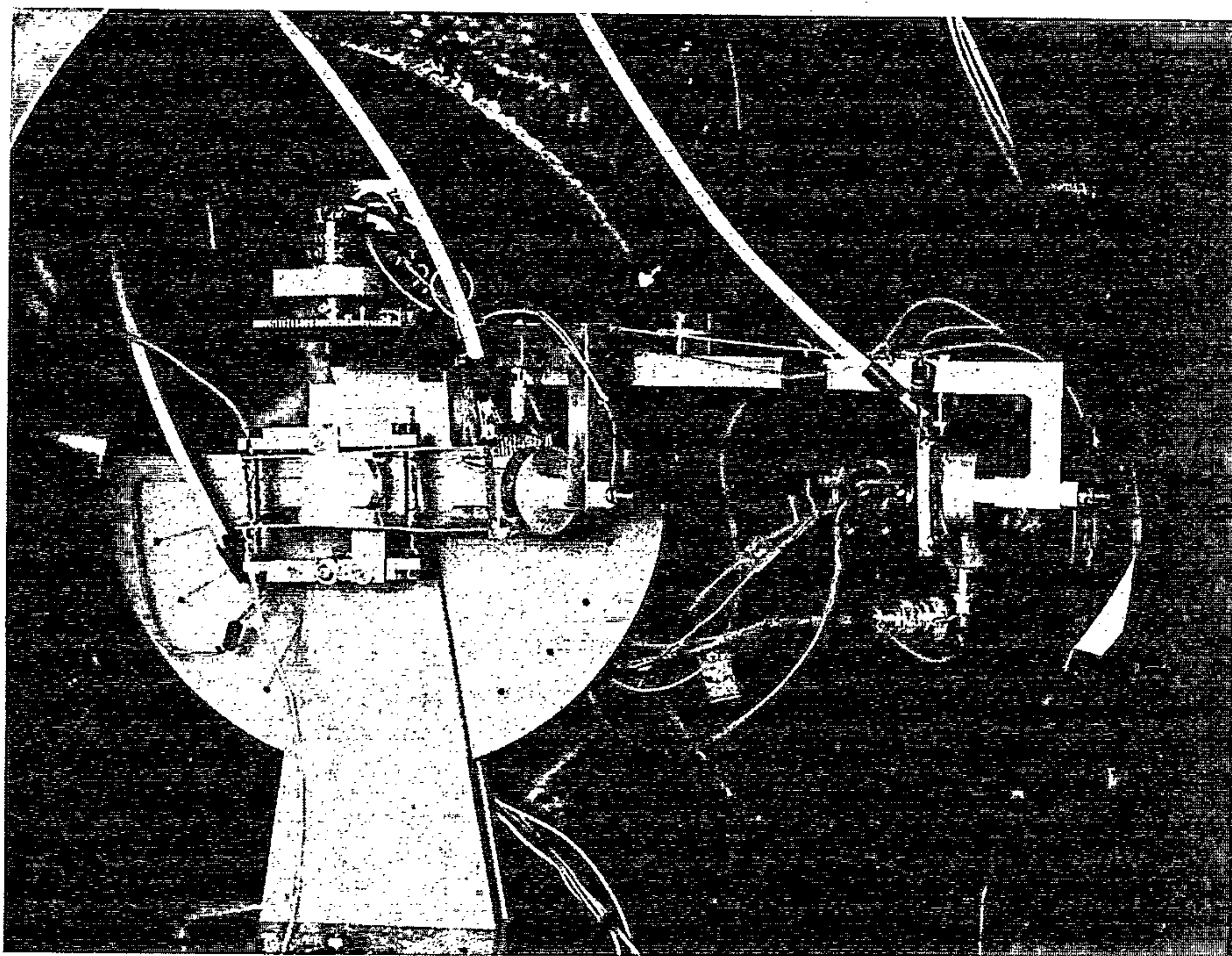


Fig. 2.

Les figures 3 et 4 qui représentent de telles courbes correspondent à une tension d'accélération du faisceau ionique primitif de 2 500 V, à un angle d'incidence de 60° et dans le plan d'incidence pour un angle de réflexion de 60°.

La cible C_2 étant située à 24 cm de la cible C_1 le temps de vol entre C_1 et C_2 des molécules réfléchies est donc déterminé par la différence des temps de vol t_1 et t_2.

On peut, à partir des échelons représentant une mesure (*fig.* 4), tracer la courbe donnant l'amplitude du courant détecté en fonction du temps de vol (*fig.* 5). En première approximation cette courbe de répartition des temps de vol passe par le milieu des segments verticaux; le temps de vol correspondant étant la moyenne arithmétique des temps de vol correspondant aux deux extrémités du segment vertical.

Il est nécessaire d'effectuer une correction pour tenir compte de la variation du γ en fonction de l'énergie. Ce coefficient varie proportionnellement à l'énergie tout au moins entre 500 et 3 000 eV ([2]). Après correction on obtient la figure 6. On peut remarquer que, par suite de la correction,

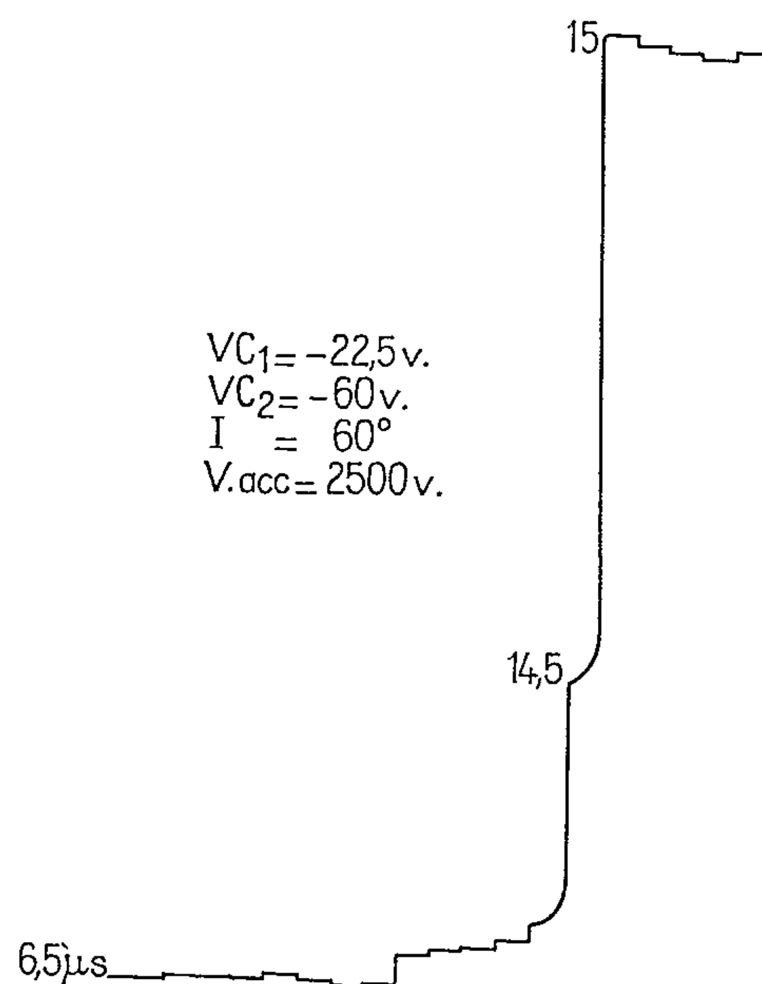


Fig. 3. — Mesure de la vitesse des molécules incidentes.
Distance de vol : 151,8 cm; nature des molécules : argon; nature de C_1 : aluminium; largeur impulsion I : 10 μs; largeur échantillonnage : 0,5 μs; retard initial : 6,5 μs; sensibilité XY : 5.10^{-3} V/cm; échelle picoampèrem. : 10^{-9} A.

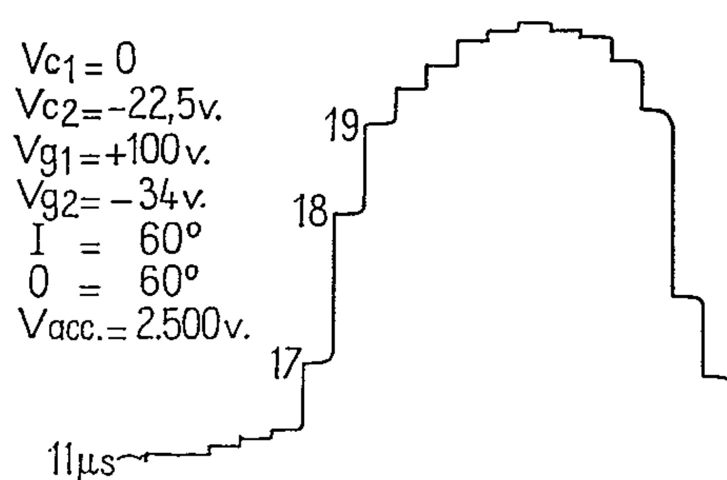


Fig. 4. — Mesure de la vitesse des molécules réfléchies.
Vitesse déflectrice autour de C_1 : — 500 V; distance de vol : 151,8 + 24 cm; nature des molécules : argon; nature de C_1 : aluminium; largeur impulsion I : 10 μs; largeur échantillonnage : 1 μs; retard initial : 11 μs; sensibilité XY : 2.10^{-3} V/cm; échelle picoampèrem. : 6.10^{-12} A; courant Ic_1 : 49.10^{-9} A.

une faible déviation correspondant à un temps de vol relativement grand peut avoir une influence importante sur la forme de la courbe corrigée.

C'est pour cette raison, et en vue de déterminer avec plus de précision le temps d'arrivée des molécules de faible vitesse, que nous utilisons une seconde cible C_3.

A partir de la courbe 6 on peut déduire la courbe de répartition des vitesses (*fig.* 7); ainsi que la vitesse la plus probable des molécules réfléchies qui correspond au maximum de cette courbe et également leur vitesse quadratique moyenne.

En vue d'accroître la précision, on effectue une série de mesures de temps de vol pour chaque direction de réflexion en utilisant successivement C_2 et C_3.

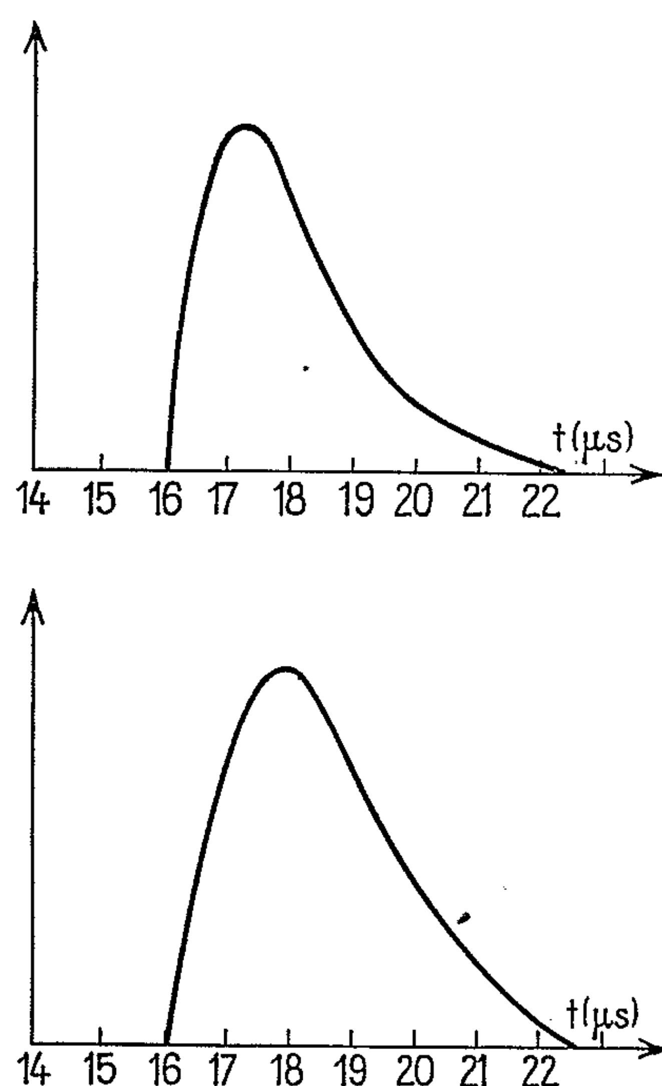


Fig. 5. et 6.

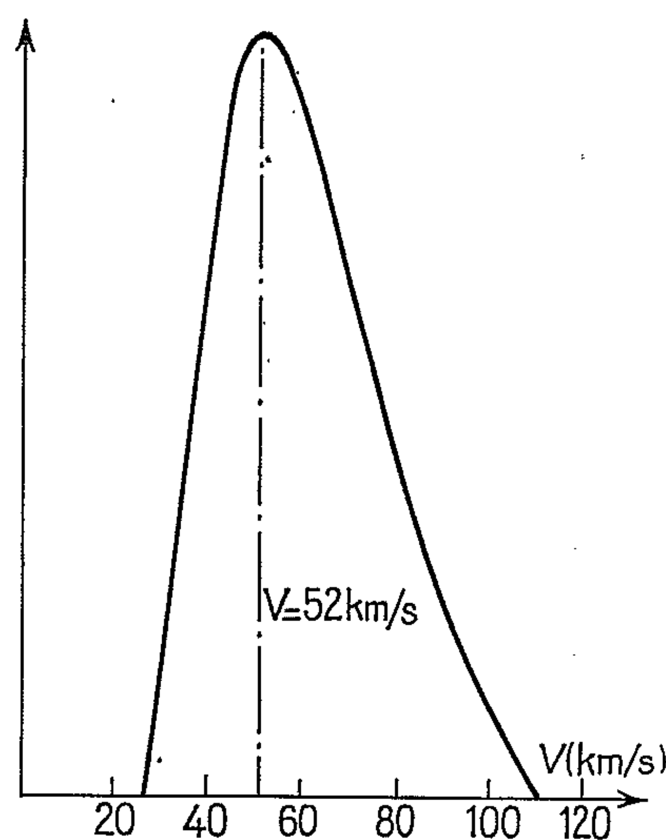


Fig. 7.

L'expérience montre que les résultats donnés par les différentes courbes, correspondant à des mesures répétées, sont très reproductibles; la précision semble être de l'ordre de 2 à 3 %.

L'appareil utilisé actuellement qui a été construit au laboratoire a une largeur de canal I′ de 0,5 μs. Grâce à un nouvel appareil ayant une largeur de canal plus faible et en faisant varier d'une façon continue les distances de vol, nous devons accroître considérablement la précision des mesures.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) F.-M. Devienne, R. Clapier et J. Souquet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2093.

(2) F.-M. Devienne, J.-C. Roustan et J. Souquet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4701.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice, Alpes-Maritimes.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes en effet Raman stimulé.* Note de Mme **Geneviève Rivoire**, présentée par M. Alfred Kastler.

Une hypothèse concernant l'écriture des probabilités de transition nous a précédemment conduite (1) à la détermination des directions de diffusion des raies Stokes S_1, S_2, ... de fréquences $\nu_{-1} = \nu - \Delta\nu$, $\nu_{-2} = \nu - 2\,\Delta\nu$, ... et des raies anti-Stokes S_{+1}, ... de fréquences $\nu_{+1} = \nu + \Delta\nu$, ... en effet Raman excité par une source cohérente. L'exploitation de la même hypothèse nous permet de calculer les intensités de ces différentes raies.

Nous avons écrit (1) la probabilité pour qu'une molécule passe de l'état 1 à l'état 2 en subissant les processus a (correspondant à la diffusion d'un photon Stokes de fréquence $\nu - \Delta\nu$) et d (correspondant à l'absorption d'un photon anti-Stokes de fréquence $\nu + \Delta\nu$) sous la forme

$$P_{1\succ 2} = (p_a + p_d)\,(p_a^* + p_d^*)\,;$$
$$P_{1\succ 2} = P_a + P_d + 2\sqrt{P_a P_d}\cos\left[\left(2\vec{k} - \vec{k}_{-1} - \vec{k}_{+1}\right)\vec{X} + \varphi_a - \varphi_d\right].$$

La raie S_{+1} ne peut s'amplifier qu'aux conditions suivantes :

$$2\vec{k} - \vec{k}_{-1} - \vec{k}_{+1} = 0\,;$$

$\varphi_a - \varphi_d =$ Cte φ, telle que $\cos\varphi < 0$.

Nous en déduisons le nombre $d\mathcal{N}$ de molécules qui passent par unité de temps de l'état 1 à l'état 2 en diffusant $d\mathcal{N}_{-1}$ photons Stokes de polarisation j_{-1}, dans un angle solide $d\omega_{-1}$ autour de la direction définie par le vecteur d'onde $\vec{k}_{-1}$ et dans un intervalle de fréquence $d\nu_{-1}$, et $d\mathcal{N}_{+1}$ photons anti-Stokes de polarisation j_{+1}, dans un angle solide $d\omega_{+1}$ autour de la direction définie par le vecteur d'onde $\vec{k}_{+1}$ et dans un intervalle de fréquence $d\nu_{+1}$:

$$(1)\quad d\mathcal{N} = d\mathcal{N}_{-1} - d\mathcal{N}_{+1}\,;$$

$$(2)\quad \begin{aligned} d\mathcal{N} = {} & N_1(\nu, \nu_{-1}, \nu_{+1}) \\ & \times\Bigg[\Phi'_{12}\, d\nu . d\omega . d\nu_{-1} . d\omega_{-1}\, \rho_j(\nu, \omega)\left(\rho_{j-1}(\nu_{-1}, \omega_{-1}) + \frac{h\nu_{-1}^3}{c^3}\right) \\ & + \Phi''_{12}\, d\nu . d\omega . d\nu_{+1} . d\omega_{+1}\, \rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})\left(\rho_j(\nu, \omega) + \frac{h\nu^3}{c^3}\right) \\ & + 2\cos\varphi\sqrt{\Phi'_{12}\,\Phi''_{12}\, d\nu_{-1} . d\nu_{+1} . d\omega_{-1} . d\omega_{+1}} . d\nu . d\omega\sqrt{\rho_j(\nu, \omega)\,\rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})} \\ & \times\sqrt{\left(\frac{h\nu_{-1}^3}{c^3} + \rho_{j-1}(\nu_{-1}, \omega_{-1})\right)\left(\frac{h\nu^3}{c^3} + \rho_j(\nu, \omega)\right)}\,\Bigg]. \end{aligned}$$

Donnons à $\cos\varphi$ la valeur optimale -1, et dérivons les équations précédentes par rapport au temps :

$$(3)\quad \frac{d}{dt}(d\mathcal{N}) = \frac{d}{dt}(d\mathcal{N}_{-1}) - \frac{d}{dt}(d\mathcal{N}_{+1})\,;$$

$$(4)\quad \frac{d}{dt}(d\mathcal{N}) = \frac{\partial(d\mathcal{N})}{\partial\rho_{j-1}(\nu_{-1}\omega_{-1})}\,\frac{d\rho_{j-1}(\nu_{-1}\omega_{-1})}{dt} + \frac{\partial(d\mathcal{N})}{\partial\rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})}\,\frac{d\rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})}{dt}.$$

Si $[d\rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})]/dt \equiv 0$, le nombre de photons anti-Stokes diffusés par unité de temps est nul; l'accroissement du nombre de molécules $d\mathfrak{N}$ provient donc seulement de l'accroissement du nombre de photons Stokes, et l'on peut écrire

$$(5) \qquad \frac{d}{dt}(d\mathfrak{N}_{-1}) = \frac{\partial(d\mathfrak{N})}{\partial\rho_{j-1}(\nu_{-1}, \omega_{-1})} \frac{d\rho_{-1}(\nu_{-1}, \omega_{-1})}{dt};$$

de même,

$$(6) \qquad \frac{d}{dt}(d\mathfrak{N}_{+1}) = \frac{\partial(d\mathfrak{N})}{\partial\rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})} \frac{d\rho_{j+1}(\nu_{+1}, \omega_{+1})}{dt}.$$

Intégrons les deux membres des équations (5) et (6) respectivement dans les angles solides $\Delta\omega_{-1}$ et $\Delta\omega_{+1}$ et dans les intervalles de fréquence $\overline{\Delta\nu}_{-1}$ et $\overline{\Delta\nu}_{+1}$; en remarquant que le nombre total de photons $\mathfrak{N}_{-1}$ est relié à la densité de rayonnement ρ_{-1} par la relation

$$\mathfrak{N}_{-1} = \frac{d}{dt}\rho_{-1}\frac{\overline{\Delta\nu}_{-1}}{h\nu_{-1}} \qquad (\textit{id.}, \text{ avec l'indice } +1),$$

et en posant

$$\rho_{-1} + \frac{h\nu_{-1}^3}{c^3} = y \qquad \text{et} \qquad \frac{h\nu_{-1}}{\overline{\Delta\nu}_{-1}} N_1 \Phi'_{12}\rho = H;$$

$$\frac{\Phi''_{12}}{\Phi'_{12}}\rho_{+1} = z \qquad \text{et} \qquad \frac{h\nu_{+1}}{\overline{\Delta\nu}_{+1}} N_1 \Phi''_{12}\rho = K,$$

il vient

$$(7) \qquad \boxed{y' H\left[1 - \sqrt{\frac{z}{y}}\right] = y'',}$$

$$(8) \qquad \boxed{z' K\left[-1 + \sqrt{\frac{y}{z}}\right] = z''.}$$

La résolution de ce système d'équations différentielles donne l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes dans les directions $\vec{k}_{-1}$ et $\vec{k}_{+1}$ en fonction du temps.

Conclusions tirées de la forme des équations (7) *et* (8) :

— Si dans (7), $z \equiv 0$, c'est-à-dire si nous supposons la raie anti-Stokes inexistante, nous retrouvons pour ρ_{-1} la solution exponentielle classique

$$\rho_{-1} = \frac{h\nu_{-1}^3}{c^3}[e^{Ht} - 1];$$

— La présence de la raie anti-Stokes S_{+1} dans la direction $\vec{k}_{+1}$ se traduit par une diminution du gain pour la raie Stokes S_{-1} dans la direction $\vec{k}_{-1}$: cette conclusion est en accord avec les expériences faites par Stoïcheff [2] qui a mis en évidence un anneau sombre correspondant à la direction $\vec{k}_{-1}$ dans la raie S_{-1} de la calcite.

Modifications à apporter aux équations (7) et (8) dans le cas où la densité de rayonnement excitateur $\rho(\nu)$ varie au cours de la diffusion, soit par

suite du phénomène de diffusion lui-même, soit par suite des variations d'intensité lumineuse de la source excitatrice :

— Il suffit d'introduire une fonction $\rho(t)$ variable dans l'équation (2), et de tenir compte du terme $(d/dt)\,\rho(\nu)$ dans les équations (3) et (4).

Posons

$$B = \frac{H}{\rho(\nu)}, \qquad D = \frac{K}{\rho(\nu)}, \qquad \rho(\nu) \equiv \rho_0 \quad \text{pour } t = 0;$$

$$a = \frac{h\nu_{-1}^3}{c^3}, \qquad \alpha = \frac{\overline{\Delta\nu}_{-1}}{\overline{\Delta\nu}}\,\frac{\nu}{\nu_{-1}}, \qquad \beta = \frac{\Phi''_{12}}{\Phi'_{12}}\,\frac{\overline{\Delta\nu}_{+1}}{\overline{\Delta\nu}}\,\frac{\nu}{\nu_{+1}};$$

(7) et (8) se transforment en

$$(9) \qquad \boxed{y'' = By'\left[(\rho_0 - (y - a)\,\alpha + z\beta)\left(1 - \sqrt{\frac{z}{y}}\right) - \alpha\,(y + z - 2\sqrt{yz})\right]},$$

$$(10) \qquad \boxed{z'' = Dz'\left[(\rho_0 - (y - a)\,\alpha + z\beta)\left(-1 + \sqrt{\frac{y}{z}}\right) - \beta\,(y + z - 2\sqrt{yz})\right]}.$$

— Résolution des équations (9) et (10) dans le cas des raies Stokes et anti-Stokes 1345 cm^{-1} du nitrobenzène excité par la raie 6 943 Å d'un laser à rubis donnant une puissance supposée constante, de 3 MW en 30.10^{-8} s : Cette résolution faite par la méthode des développements successifs en série de Mac Laurin conduit aux résultats suivants :

Unités du système M. K. S. A.

Temps t.	$\rho(\nu)$.	ρ_{-1} dans la direction $\vec{k}$ du pinceau laser.	ρ_{-1} dans la direction $\vec{k}_{-1}$ du pinceau laser.	ρ_{+1} dans la direction $\vec{k}_{+1}$ du pinceau laser.
10^{-9}	$1,8.10^{-7}$	9.10^{-16}	9.10^{-16}	6.10^{-16}
5.10^{-9}		$1,5.10^{-14}$	$1,3.10^{-14}$	$0,4.10^{-14}$
10^{-8}		$1,3.10^{-13}$	2.10^{-14}	$2,8.10^{-14}$
2.10^{-8}		10^{-11}	6.10^{-14}	6.10^{-14}
3.10^{-8}		6.10^{-10}	$7,5.10^{-14}$	$7,5.10^{-14}$

Pour un phénomène durant 30 ns, nous constatons que la densité du rayonnement sur la raie Stokes S dans la direction du pinceau laser est 300 fois plus faible que la densité de la raie laser; les densités de rayonnement pour les raies Stokes et anti-Stokes dans les directions $\vec{k}_{-1}$ et $\vec{k}_{+1}$ sont égales et sont 2.10^6 fois plus faibles que la densité de la raie laser.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Mme G. Rivoire, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4001.

(2) Chiao et Stoïcheff, *Phys. Rev. Lett.*, 12, n° 11, 1964, p. 290.

(*Laboratoire de Recherches optiques de la Faculté des Sciences,*
3, *rue Arthur-Decès, Reims, Marne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Le spectre visible de la molécule* AuPb. Note (*) de MM. **René Houdart** et **Pierre Carette**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans la vapeur émise par un alliage d'or et de plomb, chauffé à 1800°C dans un four de King sous atmosphère d'argon, nous avons observé un spectre de bandes dans le rouge (6 000 à 6 500 Å). L'étude détaillée et précise de ce spectre est rendue délicate par un déplacement isotopique faible, mais suffisant pour rendre les têtes floues.

1. Le spectre a été obtenu à l'aide du four de King construit par J. Ruamps (2) et amélioré par J. Schiltz (3). On enveloppe un morceau de plomb dans une feuille d'or et l'on chauffe doucement sous atmosphère d'argon. Au rouge sombre une réaction assez vive se produit avec formation d'un alliage qui se rassemble en un globule au fond du four.

2. A 1800°C, il y a apparition de bandes intenses dans la région 6 000-6 500 Å.

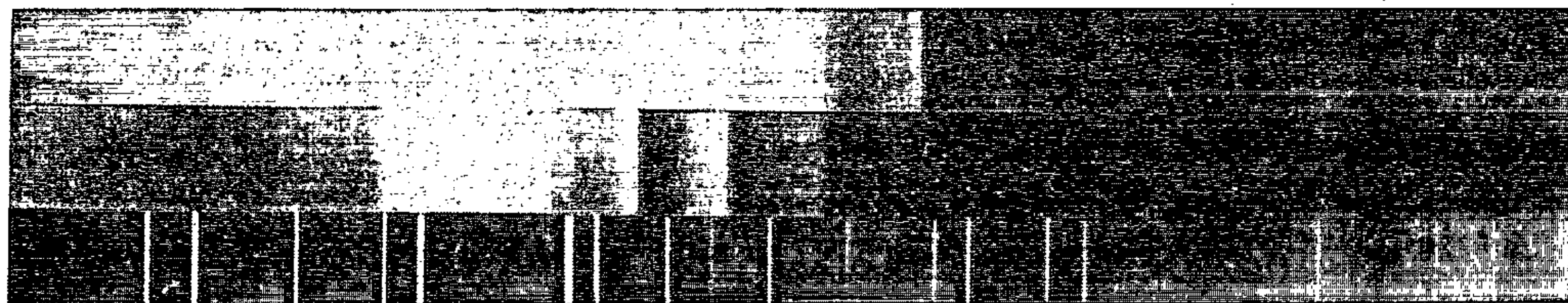


Fig. 1. — Système A de Au Pb à 1800°C environ au spectrographe Cojan. Spectre étalon : néon; violet *à droite*.

L'attribution de ce spectre à AuPb repose uniquement sur les conditions d'obtention. La présence simultanée du plomb et de l'or est nécessaire. Les têtes de bandes, que nous avons pointées, ne se trouvent dans aucune table de longueurs d'onde. Elles semblent constituer un système unique, que nous avons nommé système A.

3. A faible dispersion, le système A de AuPb se présente comme une succession de bandes à peu près équidistantes (*fig.* 1).

A grande dispersion, il apparaît une série de séquences assez pauvres (trois à quatre têtes chacune); certaines de ces têtes sont difficilement pointables avec précision. La structure de rotation est également très floue; en effet, le plomb est un mélange des isotopes 208 (52 %), 206 (25 %), 207 (22 %) et 204 (1 %). Le déplacement isotopique est faible ($\rho_{208}^{206} = 1{,}0023$; $\rho_{208}^{207} = 1{,}0011$); assez petit pour qu'on ne puisse pointer des têtes distinctes correspondant aux divers isotopes, suffisant toutefois pour que les têtes soient floues et la structure de rotation illisible.

4. On ne peut espérer, dans ces conditions, obtenir une précision de pointés meilleure que 1 cm^{-1}, sauf pour quelques têtes très intenses.

Le classement que nous proposons est le suivant :

v'.	v''.	Séquence $\Delta v = -2$.	v'.	v''.	Séquence $\Delta v = -1$.
4	2	16 629	1	0	16 505,4
5	3	16 622	2	1	16 497,4
6	4	16 615	3	2	16 489,5
7	5	16 608	4	3	16 478 ?

v'.	v''.	Séquence $\Delta v = 0$.	v'.	v''.	Séquence $\Delta v = +1$.
0	0	16 354,8	0	1	16 197,7
1	1	16 350,5			
2	2	16 346 ?			

v'.	v''.	Séquence $\Delta v = +2$.	v'.	v''.	Séquence $\Delta v = +3$.
0	2	16 041,4	0	3	15 885,9
1	3	16 036,6	1	4	15 884,1
			2	5	15 879

v'.	v''.	Séquence $\Delta v = +4$.	v'.	v''.	Séquence $\Delta v = +5$.
0	4	15 732,3	1	6	15 580
1	5	15 730,2 ?	3	8	15 576,5
3	7	15 724,4	4	9	15 573,7
			5	10	15 569 ?

A ce classement correspond la formule

$$\nu = 16\,357,6 + 152,7\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0,9\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left[158,6\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 0,6\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right].$$

La différence entre le nombre d'ondes calculé à partir de la formule et le nombre d'ondes mesuré est de l'ordre de 0,8 cm^{-1} pour toutes les bandes, sauf pour les deux dernières bandes de la séquence $\Delta v = -2$ et pour les quelques bandes marquées par un point d'interrogation.

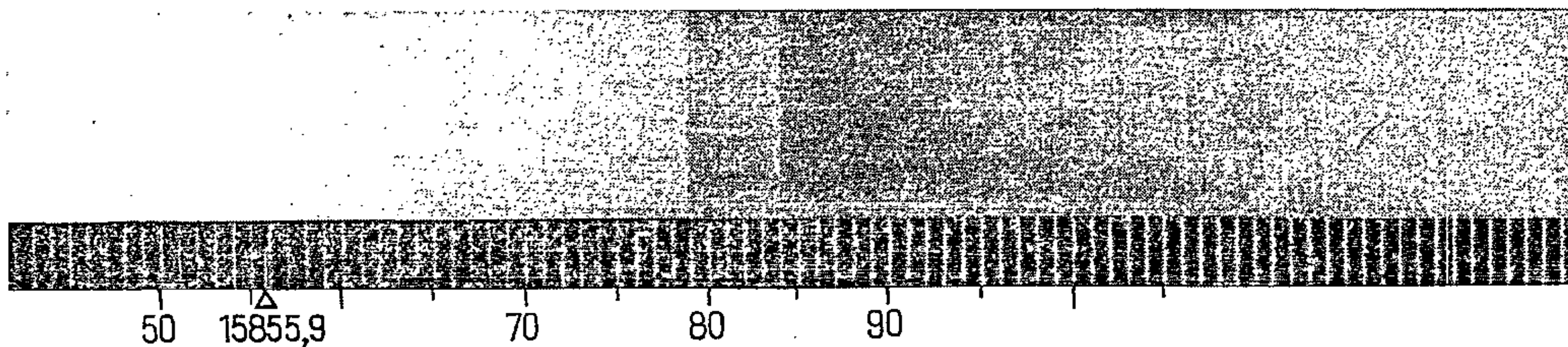


Fig. 2. — Séquence $v = +3$. L'échelle en nombres d'ondes est le spectre cannelé d'un étalon de Pérot-Fabry de 5 mm d'épaisseur.

5. La figure 2 représente la séquence $\Delta v = +3$. Bien que l'aspect des deux premières bandes semblerait pouvoir être interprété ici comme une tête double (branches R et Q) : cette circonstance est unique et nous avons considéré ces bandes comme simples (sans branche Q). Il s'agirait donc probablement d'une transition $^2\Sigma - {}^2\Sigma$.

De ce système, on peut déduire les constantes moléculaires suivantes pour AuPb :

$$\nu_e = 16\,357{,}6;$$
$$\omega'_e = 152{,}7, \qquad \omega''_e = 158{,}6;$$
$$\omega'_e x'_e = 0{,}9, \qquad \omega''_e x''_e = 0{,}6.$$

6. La comparaison entre les spectres de AuSr et AuBa (3), d'une part, et, d'autre part, de AuSn (1) et AuPb est intéressante. Pour tous ces spectres, les séquences sont serrées, l'ordre de grandeur des constantes moléculaires étant le même dans tous les états. Il est égal à

$$\text{AuSr}: \ \omega_e \simeq 150, \qquad \text{AuSn}: \ \omega_e \simeq 180,$$
$$\text{AuBa}: \ \omega_e \simeq 130, \qquad \text{AuPb}: \ \omega_e \simeq 150.$$

Il apparaît nettement que, comme pour AuSr et AuBa, la constante moléculaire ω_e pour AuSn et AuPb décroît, quand le numéro atomique croît à peu près dans la même proportion.

C'est un argument supplémentaire pour attribuer ce spectre à la molécule AuPb.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) M. Collette et J. Schiltz, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2092.
(2) J. Ruamps, *Ann. Phys.*, 4, nº 9, 1959, p. 1111.
(3) J. Schiltz, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 67.

(*Institut de Physique,
Faculté des Sciences*, 50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Constantes de forces et charges électriques des ions bromate du cristal de bromate de sodium.* Note (*) de MM. **Robert Duverney**, **Claude Deloupy** et **René Lalauze**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les polarisabilités nucléaires complexes de l'ion bromate BrO_3^- du cristal de bromate de soude sont déduites de la mesure de son pouvoir réflecteur de 300 à 1000 cm^{-1}. On calcule la distribution électrique des charges ($q_{Br} = 1,72\,e$), ainsi que les fonctions potentiel et dissipation qui correspondent au modèle classique de cet ion.

Nous avons complété les précédentes mesures du pouvoir réflecteur infrarouge du cristal de bromate de sodium [(1), (2)] dans la zone de réflexion sélective (3) située à 368 cm^{-1} (30 %). Elle est due à l'entrée en résonance de la fréquence $\nu_4 = 372$ cm^{-1} de l'ion pyramidal BrO^{3-}, dont les polarisabilités (en cm^3) s'expriment en fonction de la pulsation ω (en radians par seconde) par les formules usuelles :

— polarisabilité longitudinale :

$$\alpha_{\parallel} = \frac{f(1)}{\omega_1^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_1} + \frac{f(2)}{\omega_2^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_2};$$

— polarisabilité transversale :

$$\alpha_{\perp} = \frac{f(3)}{\omega_3^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_3} + \frac{f(4)}{\omega_4^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_4}.$$

La méthode des essais et erreurs (4), rendue possible grâce à l'utilisation d'une I. B. M. 1620, nous a permis de déterminer les paramètres des formules ci-dessus qui donnent, par la théorie de Lorentz (5), le pouvoir réflecteur calculé le plus proche de celui qu'on mesure dans tout l'intervalle allant de 300 à 1000 cm^{-1} :

$$\begin{array}{lll}
\omega_1 = 15,684.10^{13}, & f(1) = 1,967.10^4, & \Gamma_1 = 3,768.10^{11}; \\
\omega_2 = 8,497.10^{13}, & f(2) = 0,793.10^4, & \Gamma_2 = 8,478.10^{11}; \\
\omega_3 = 15,599.10^{13}, & f(3) = 1,554.10^4, & \Gamma_3 = 9,420.10^{11}; \\
\omega_4 = 7,008.10^{13}, & f(4) = 0,206.10^4, & \Gamma_4 = 14,500.10^{11};
\end{array}$$

Les s désignant les coordonnées symétriques de l'ion BrO^3 (6), nous supposons que les polarisabilités nucléaires sont calculables classiquement à partir des formes quadratiques positives :

— énergie cinétique :

$$2T = d_{11}\dot{s}_1^2 + 2d_{12}\dot{s}_1\dot{s}_2 + d_{22}\dot{s}_2^2 + d_{33}(\dot{s}_{3a}^2 + \dot{s}_{3b}^2) + 2d_{34}(\dot{s}_{3a}\dot{s}_{4a} + \dot{s}_{3b}\dot{s}_{4b}) + d_{44}(\dot{s}_{4a}^2 + \dot{s}_{4b}^2);$$

— énergie potentielle :

$$2V = c_{11}s_1^2 + 2c_{12}s_1s_2 + c_{22}s_2^2 + c_{33}(s_{3a}^2 + s_{3b}^2) + 2c_{34}(s_{3a}s_{4a} + s_{3b}s_{4b}) + c_{44}(s_{4a}^2 + s_{4b}^2);$$

— fonction dissipation [7] :

$$2F = \gamma_{11}\dot{s}_1^2 + 2\gamma_{12}\dot{s}_1\dot{s}_2 + \gamma_{22}\dot{s}_2^2 + \gamma_{33}(\dot{s}_{3a}^2 + \dot{s}_{3b}^2) + 2\gamma_{34}(\dot{s}_{3a}\dot{s}_{4a} + \dot{s}_{3b}\dot{s}_{4b}) + \gamma_{44}(\dot{s}_{4a}^2 + \dot{s}_{4b}^2).$$

Nous obtenons ainsi les sept équations du système (A), et les sept équations du système (B), dans lesquelles

$$\beta = 73^\circ 06' \quad \text{et} \quad q = (1{,}6 z_{Br} + 1)e$$

[pour la signification de z_{Br}, *voir* [9]].

Système (A) :

(1) $$c_{11}c_{22} - c_{12}^2 = (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)\,\omega_1^2\omega_2^2;$$

(2) $$c_{11}d_{22} + c_{22}d_{11} - 2d_{12}c_{12} + \gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}^2 = (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)\,(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \Gamma_1\Gamma_2);$$

(3) $$q^2(c_{11}\sin^2\beta + c_{22}\cos^2\beta + c_{12}\sin 2\beta) = (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)\,(f_1\omega_2^2 + f_2\omega_1^2);$$

(4) $$\gamma_{11}d_{22} + \gamma_{22}d_{11} - 2\gamma_{12}d_{12} = (d_{11}d_{22} - d_{22}^2)\,(\Gamma_1 + \Gamma_2);$$

(5) $$\gamma_{11}c_{22} + \gamma_{22}c_{11} - 2\gamma_{12}c_{12} = (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)\,(\Gamma_1\omega_2^2 + \Gamma_2\omega_1^2);$$

(6) $$q^2(\gamma_{11}\sin^2\beta + \gamma_{22}\cos^2\beta + \gamma_{12}\sin 2\beta) = (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)\,(\Gamma_1 f_2 + \Gamma_2 f_1)\cdot$$

(7) $$q^2(d_{11}\sin^2\beta + d_{22}\cos^2\beta) = (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)\,(f_1 + f_2).$$

Système (B) :

(1) $$c_{33}c_{44} - c_{34}^2 = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,\omega_3^2\omega_4^2;$$

(2) $$c_{33}d_{44} + c_{44}d_{33} - 2c_{34}d_{34} + \gamma_{33}\gamma_{44} - \gamma_{34}^2 = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,(\omega_3^2 + \omega_4^2 + \Gamma_3\Gamma_4);$$

(3) $$q^2 c_{44}\sin^2\beta = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,(f_3\omega_4^2 + f_4\omega_3^2);$$

(4) $$\gamma_{33}d_{44} + \gamma_{44}d_{33} - 2\gamma_{34}d_{34} = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,(\Gamma_3 + \Gamma_4);$$

(5) $$\gamma_{33}c_{44} + \gamma_{44}c_{33} - 2\gamma_{34}c_{34} = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,(\Gamma_3\omega_4^2 + \Gamma_4\omega_3^2);$$

(6) $$q^2\gamma_{44}\sin^2\beta = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,(\Gamma_3 f_4 + \Gamma_4 f_3);$$

(7) $$q^2 d_{44}\sin^2\beta = (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)\,(f_3 + f_4).$$

Ces équations permettent le calcul de la charge q, et celui des c_{ij}, γ_{ij} quand les ω_j, f_j et Γ_j sont connus.

Nous trouvons ainsi, par [(A), (7)] :

$$q = 1{,}88 \cdot 10^{-9}\ \text{u.é.s.C.G.S.},$$

et par [(B), (7)] :

$$q = 1{,}72 \cdot 10^{-9}\ \text{u.é.s.C.G.S.},$$

La moyenne entre ces valeurs voisines, de q, donne le paramètre $z_{Br} = 1{,}72\,e$ de la pyramide BrO^3, impossible à obtenir par les méthodes de la résonance quadrupolaire [(8), (9)] et estimé être voisin de 2 par Pauling [10].

Les autres équations donnent, en unités C. G. S. :

$$c_{11} = +1{,}58 \cdot 10^6, \quad \gamma_{11} = +4{,}77 \cdot 10^{-11};$$
$$c_{22} = +1{,}89 \cdot 10^6, \quad \gamma_{22} = +7{,}38 \cdot 10^{-11};$$
$$c_{12} = -1{,}08 \cdot 10^6, \quad \gamma_{12} = +1{,}61 \cdot 10^{-11};$$
$$c_{33} = +5{,}11 \cdot 10^6, \quad \gamma_{33} = +5{,}01 \cdot 10^{-11};$$
$$c_{44} = +0{,}50 \cdot 10^6, \quad \gamma_{44} = +8{,}96 \cdot 10^{-11};$$
$$c_{34} = -1{,}04 \cdot 10^6, \quad \gamma_{34} = +3{,}15 \cdot 10^{-11}.$$

On notera que les c_{ij} déterminés par notre méthode sont de mêmes signes et du même ordre de grandeur que ceux qu'on calcule par la méthode de Howard et Wilson [11].

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. Duverney, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1954.
(2) M. Debeau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 109.
(3) R. Lalauze, *Thèse 3e cycle*, Montpellier.
(4) W. G. Spitzer et D. A. Kleinmann, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1324.
(5) J.-P. Mathieu, *Nuovo Cimento*, suppl., 2, 10e série, n° 3, 1955, p. 799.
(6) Herzberg, *Polyatomic molecules*, 1960, p. 154.
(7) L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, Moscou, 1960, p. 109.
(8) R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 326.
(9) R. A. Bernheim et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1072.
(10) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1939, p. 245.
(11) J. B. Howard et E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 620.

(Laboratoire d'Infrarouge,
Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault.)

DIFFRACTION DES RAYONS X. — *Effet de la diffraction simultanée sur la répartition azimutale de l'intensité des réflexions « interdites »* (0001), (0003) *et* (0005) *du zinc*. Note (*) de MM. **Lucien Lafourcade, Jean-Jacques Couderc** et **Paul Larroque**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous utilisons le montage proposé par Renninger. Les courbes de répartition azimutale d'intensité obtenues ont la symétrie du cristal étudié. L'indexation de chaque maximum est faite par le calcul.

Dans le système hexagonal compact, le facteur de structure est nul lorsque $(h + 2k) = 3n$, l étant impair. Les réflexions (0001), (0003), (0005) sont donc « interdites ». Cependant Raether [1] a observé ces réflexions au moyen de la diffraction des électrons sur une face de clivage (0001) de zinc sous l'azimut $[11\bar{2}0]$. Ces phénomènes peuvent être attribués à

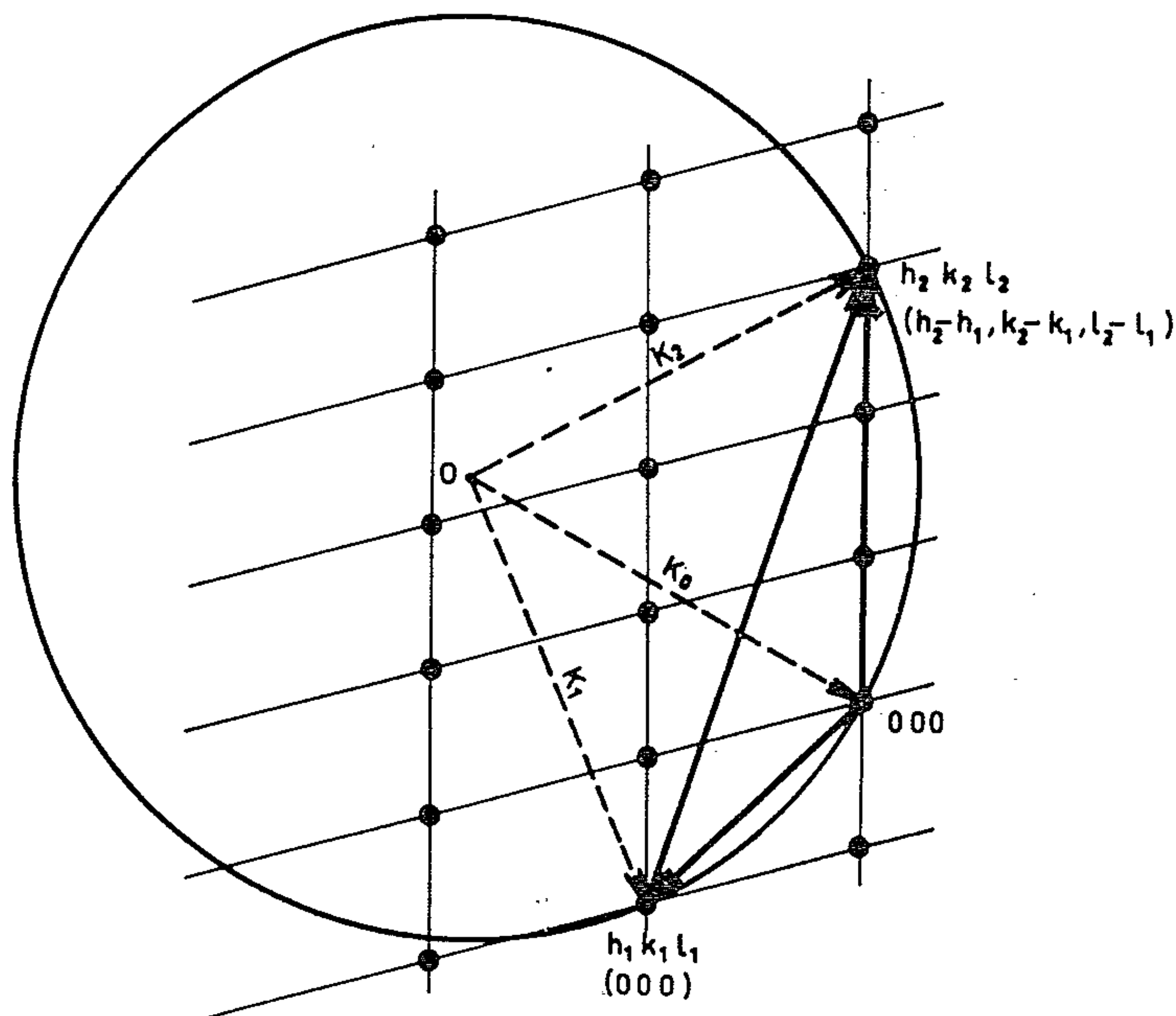


Fig. 1. — Principe de la double diffraction.

l'existence de diffractions multiples dues à la présence simultanée de trois nœuds, au moins, du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald. Soient (000), $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$ ces trois nœuds (*fig.* 1), ce dernier correspondant à la réflexion « interdite ». Si l'on prend le nœud $(h_1 k_1 l_1)$ comme origine, le nœud $(h_2 k_2 l_2)$ a comme nouvel indice $(h_2\text{-}h_1,\ k_2\text{-}k_1,\ l_2\text{-}l_1)$: le faisceau diffracté une première fois par le plan $(h_1 k_1 l_1)$ peut être considéré comme faisceau incident pour une deuxième réflexion « permise » $(h_2\text{-}h_1,\ k_2\text{-}k_1,\ l_2\text{-}l_1)$.

Renninger [2] avait déjà obtenu des phénomènes identiques par diffraction des rayons X, en étudiant les réflexions « interdites » de monocristaux de

structure cubique type diamant. Nous avons adopté le montage expérimental (*fig.* 2) de cet auteur pour mettre en évidence ces effets dynamiques sur les réflexions (000 *n*) (*n* impair) d'un monocristal de zinc.

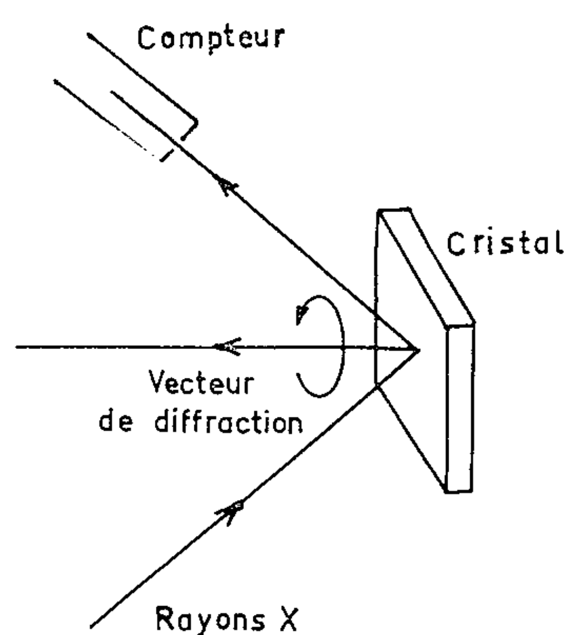


Fig. 2. — Montage expérimental.

Une face (0001) d'un monocristal de zinc obtenue par clivage dans l'air liquide est placée en position de Bragg pour une réflexion (000 *n*) « interdite ». Le cristal tourne à vitesse lente (15° par heure) autour du

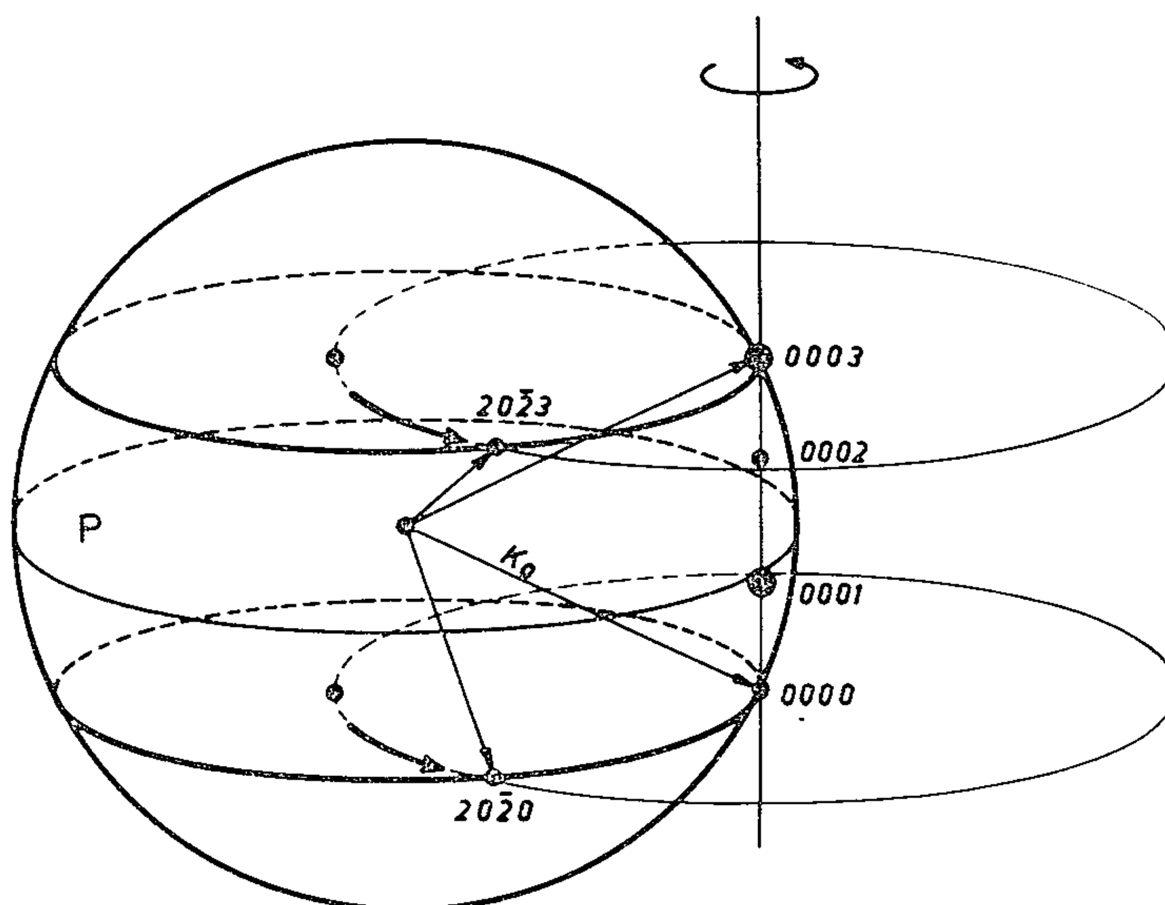


Fig. 3. — Les nœuds ($20\bar{2}0$) et ($20\bar{2}3$) sont simultanément en position de réflexion.

vecteur de diffraction et l'intensité diffractée est captée par un compteur à scintillation, puis enregistrée graphiquement. Le mouvement du cristal correspond à une rotation du réseau réciproque autour de l'axe [0001], le point (0000) et le point (000 *n*) restant sur la sphère d'Ewald. On voit, sur la figure 3, que l'ensemble du réseau réciproque et de la sphère

d'Ewald admet le plan P (cercle équatorial) pour plan de symétrie. Il en résulte que les nœuds du réseau réciproque (h, k, j, l) et $(h, k, j, n-l)$ tels que $(20\bar{2}0)$ et $(20\bar{2}3)$ se trouvent *simultanément* en position de réflexion. Chaque pic correspond donc, en réalité, à deux doubles diffractions distinctes, ce qui impose la double indexation des maximums

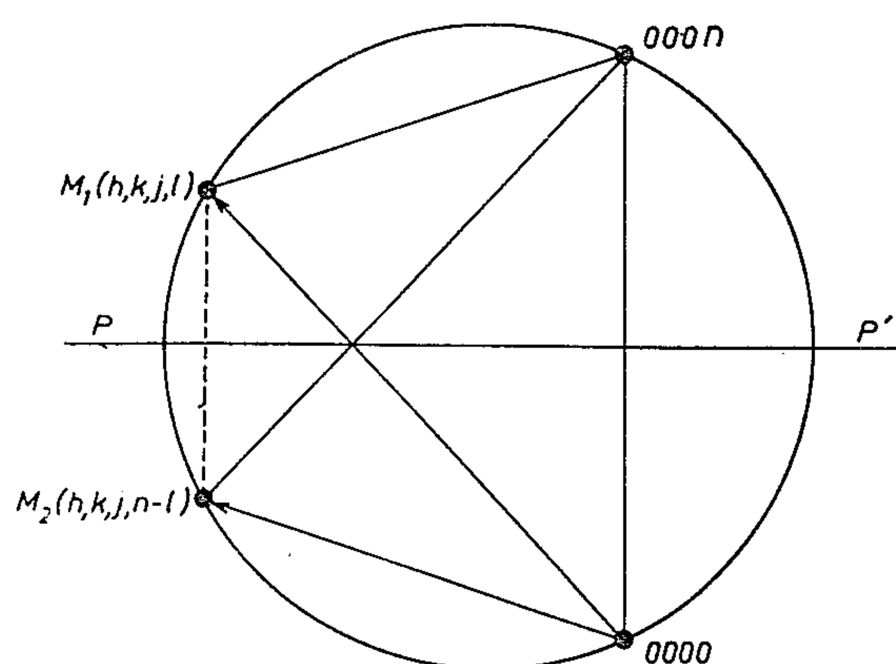


Fig. 4. — Section de la sphère d'Ewald par le plan du réseau réciproque contenant l'axe [0001] et les nœuds M_1 et M_2. PP' est la trace du cercle équatorial P de la figure 3. $n = 1, 3, 5, \ldots$

s'ajoutant à l'indice « général » (000 n) : l'indice supérieur correspond au nœud M_1 (h, k, j, l) du réseau réciproque et l'indice inférieur au nœud M_2 $(h, k, j, n-l)$ (*fig.* 4).

Les courbes obtenues après une rotation de l'échantillon de 360° présentent une symétrie sénaire, chaque élément de 60° ayant lui-même

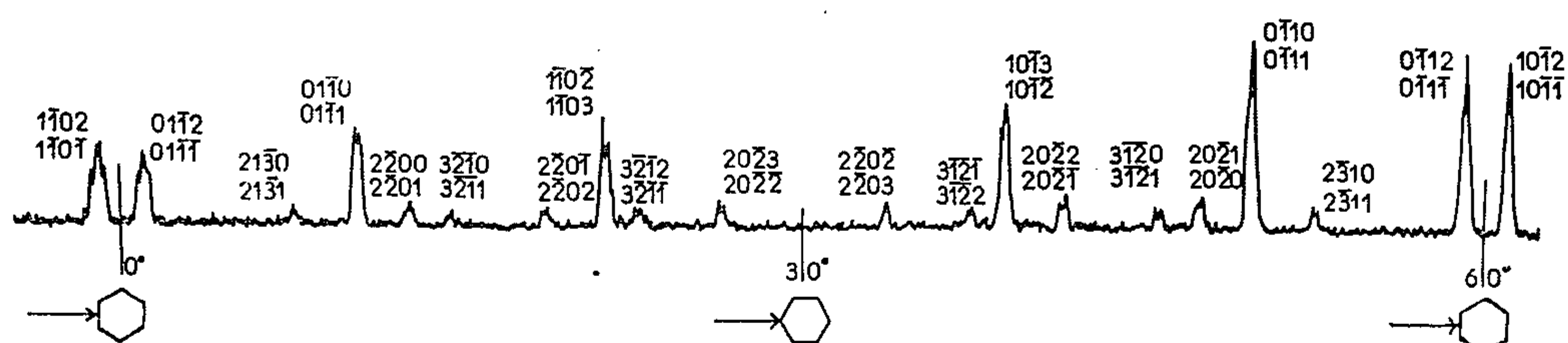


Fig. 5. — Courbe de répétition azimutale de l'intensité pour la réflexion (0001) et le rayonnement λCu K_α.

un axe de symétrie à 30° (*fig.* 5). Nous retrouvons donc la symétrie du cristal. L'indexation de chaque pic se fait en calculant l'angle dont doit tourner le réseau réciproque pour qu'un nouveau nœud du réseau se trouve sur la sphère de réflexion [3]. Dans cette étude la position initiale du réseau réciproque est telle que la direction $[10\bar{1}0]$ se trouve dans le plan défini par le faisceau de rayons X incident et par la direction [0001].

Avec les rayonnements K_α du cuivre et du cobalt (*fig.* 5 et 6), tous les maximums prévus par le calcul sont observés, à deux exceptions près. La raison en est, peut être, que, dans ces deux cas, il s'agit de réflexions

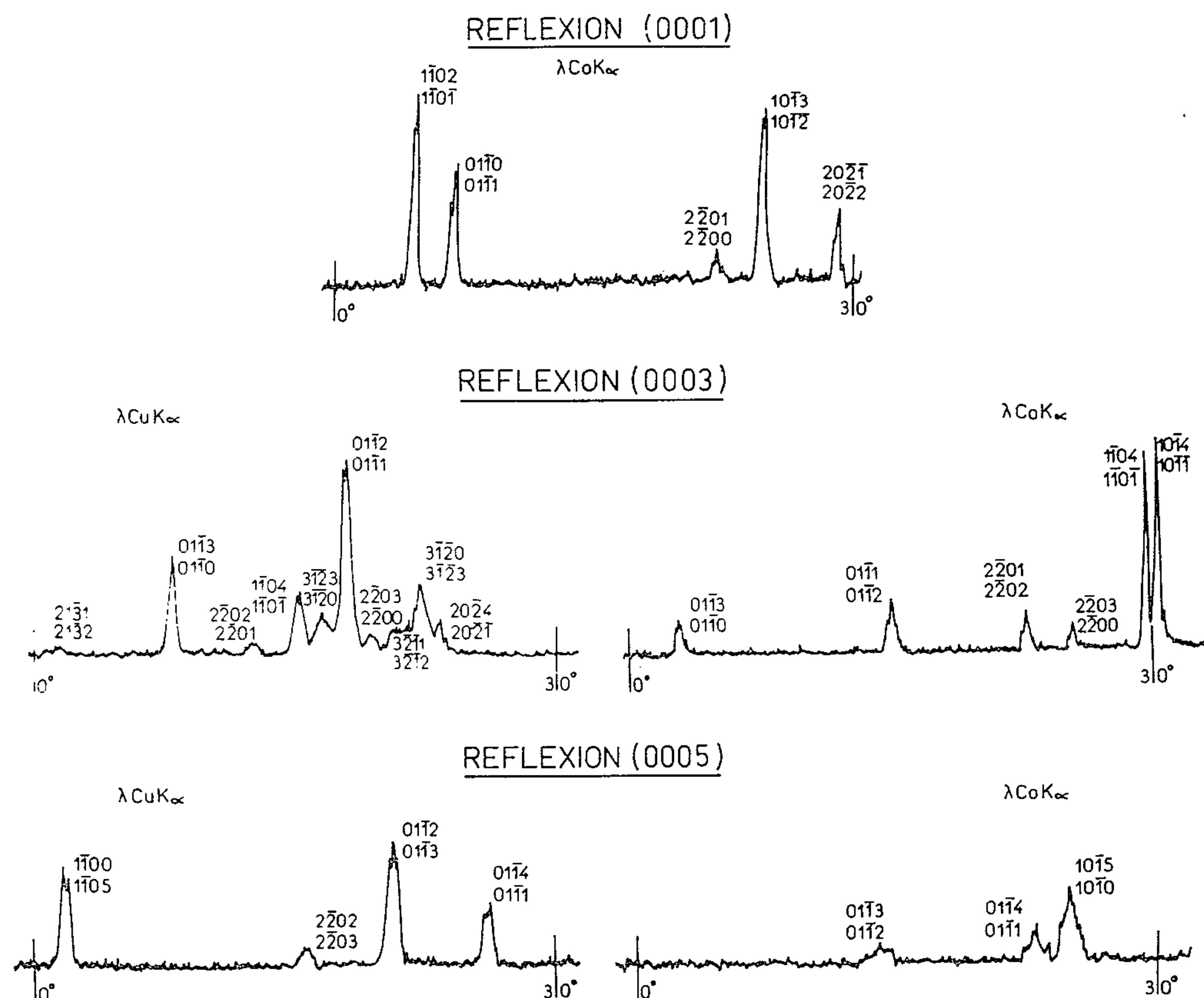


Fig. 6. — Étude des réflexions « interdites » (0001), (0003), (0005) avec deux rayonnements différents : λCu K_α et λCo K_α.

multiples faisant intervenir des plans d'indices élevés et qui sont situées à moins d'un tiers de degré de maximums intenses.

Des résultats analogues ont été obtenus, au laboratoire, pour les réflexions « interdites » du cadmium.

(*) Séance du 24 mai 1965.
(¹) H. Raether, *Hand. Physik*, Berlin, 32, 1957, p. 464.
(²) M. Renninger, *Z. Phys. Dtsch.*, 106, 1937, p. 141.
(³) H. Cole, F. W. Chambers et H. M. Dunn, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 138.

(*Laboratoire de Physique structurale de la Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉMISSION IONIQUE. — *Vérification expérimentale quantitative de la loi originale de Richardson par une émission thermoionique de lithium.* Note (*) de M. **Georges A. Renucci**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La loi primitivement formulée par Richardson s'est révélée insuffisante pour représenter l'émission thermoélectronique et dut être remplacée par la formule quantifiée de Dushman. La formule de Dushman put donc seule recevoir une confirmation expérimentale complète, la formule de Richardson restant théoriquement valable pour des corpuscules chargés de masse beaucoup plus grande que celle de l'électron. Nos recherches sur l'émission thermoionique de sources solides nous ont permis d'atteindre une précision suffisante pour vérifier la loi de Richardson et par réciprocité de déterminer l'ordre de grandeur du nombre d'ions libres dans la substance.

Principe. — L'hypothèse du « gaz électronique », base de la théorie de l'émission thermoionique formulée par O. W. Richardson en 1901, conduit à une relation (1) donnant l'intensité i émise par unité de surface en fonction de la température T et du potentiel de sortie V_0 [(1), (2), (3)].

$$i = ne\left(\frac{k}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{eV_0}{kT}}, \tag{1}$$

où n représente le nombre d'électrons libres, présents par unité de volume dans la substance, m la masse de l'électron, e sa charge et k la constante de Boltzman.

Par la suite, les théories quantiques montrèrent que les électrons, en raison de leur faible masse, devaient être étudiés à l'aide de méthodes statistiques différentes de celles utilisées pour les atomes. Une nouvelle relation, différant notamment de celle de Richardson par le coefficient de l'exponentielle, fut alors proposée par Dushman quis confirmée par l'expérience. Cependant la formule de Richardson restait valable dans le cas d'une émission d'ions par effet thermique et dans la mesure où ces ions sont libres dans la substance, constituant ainsi un « gaz ionique ».

Nous nous sommes proposé de vérifier la loi de Richardson, dans cette dernière hypothèse, à l'aide d'un aluminosilicate alcalin de synthèse (Li^2O, Al^2O^3, 2 SiO^2), dont l'émission thermoionique d'ions Li^+ est particulièrement intense (4).

La méthode de vérification expérimentale que nous avons employée est la méthode classique. Elle consiste à mesurer le courant de saturation i en fonction de la température T et à porter les résultats sur un graphique avec $x = 1/T$ en abscisse et $y = \log i - (1/2) \log T$ en ordonnée. La loi est vérifiée qualitativement si les points expérimentaux se placent sur une droite d'équation $y = A - Bx$. La pente B de la droite permet de déter-

miner le potentiel de sortie par la relation $B = (eV_0/k) \log e$. De plus, la loi est vérifiée quantitativement si l'on peut vérifier la relation

$$A = \log ne\left(\frac{k}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2}$$

Dispositif expérimental. — L'émission d'ions est produite sous vide poussé, entre deux électrodes circulaires planes et horizontales de 15 cm de diamètre. Leur distance est réglée à une valeur comprise entre 0,5 et 1 cm selon les expériences.

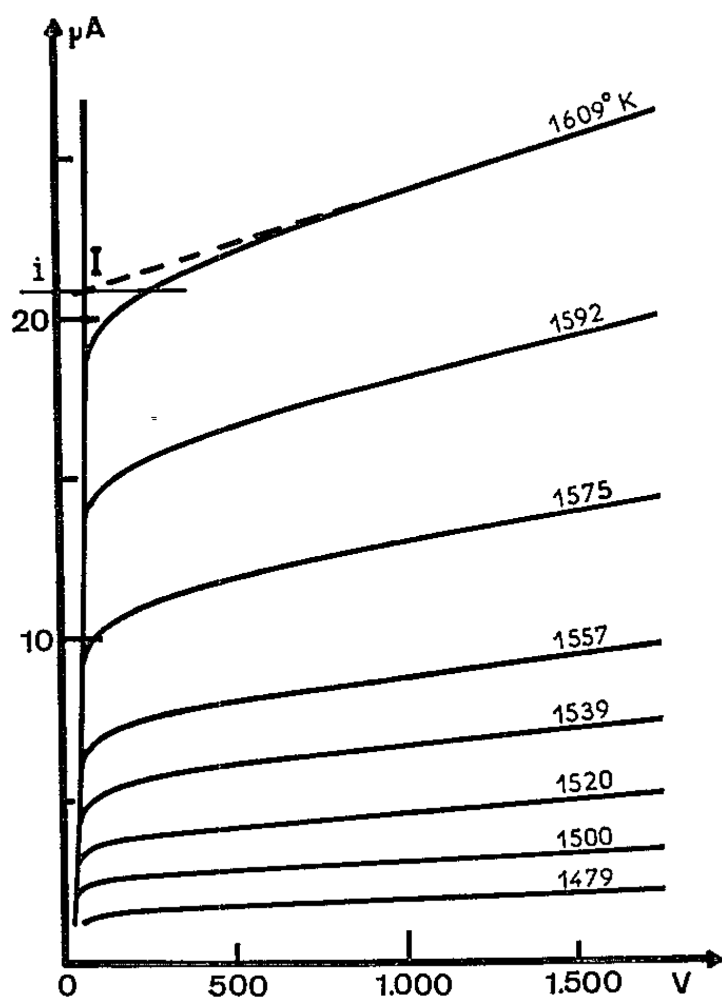


Fig. 1.

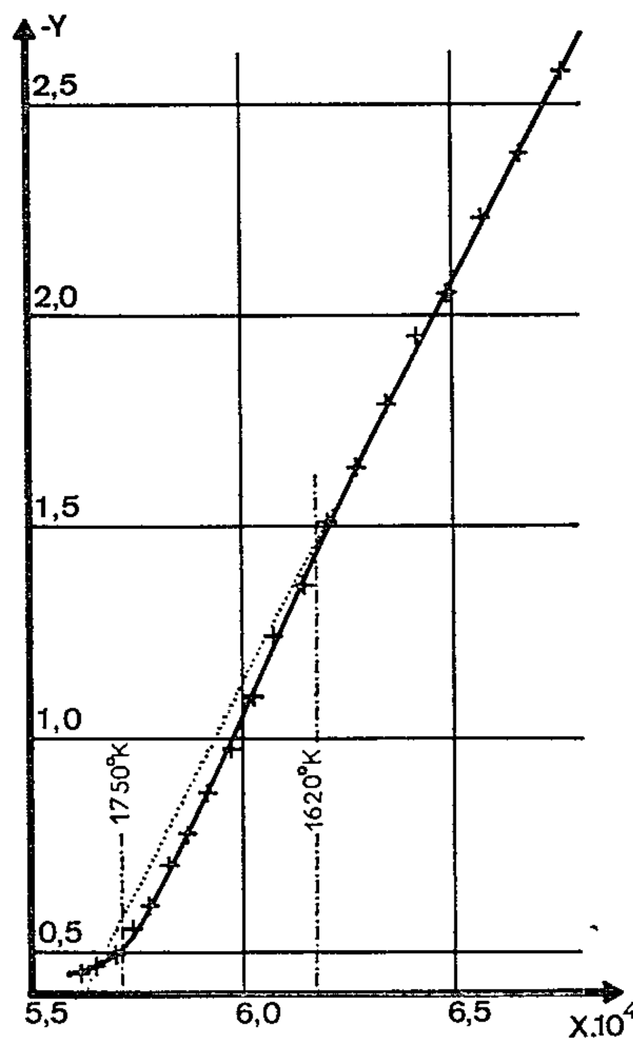


Fig. 2.

Ces deux figures, extraites de nos cahiers de mesures, montrent :

Fig. 1, dessinée sous agrandisseur à partir d'un cliché, une famille de caractéristiques diode dans les limites où la loi de Richardson est vérifiée. Étant donnée la gamme étendue des intensités à mesurer, il est nécessaire de prendre deux clichés pour l'ensemble d'une famille de courbes conduisant à la construction de la figure 2. Les points I et *i* illustrent la méthode utilisée pour déterminer l'intensité émise pour une température donnée.

Fig. 2, une courbe destinée à la vérification de la loi de Richardson. La ligne en pointillés représente la prolongation de la partie rectiligne de la courbe.

L'électrode émettrice porte en son centre une pastille de substance active de 0,5 cm de diamètre dont nous avons déjà publié le procédé de fabrication ([3]). Le chauffage s'effectue par bombardement électronique autostabilisé de la partie inférieure de la pastille et les dérives de température, inappréciables au pyromètre optique de Ribaud, sont bien inférieures à 5°K.

L'électrode réceptrice est munie d'un dispositif de capture des électrons secondaires, dont la production, d'un rendement voisin de 100 %, perturberait complètement les mesures (6).

Méthode de mesure. — Les mesures sont effectuées à l'oscillographe cathodique, en régime dynamique. On photographie sur l'écran, pour une série de températures, les courbes donnant l'intensité ionique recueillie en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Chaque cliché obtenu (*fig.* 1) comporte une famille de courbes sur laquelle on distingue d'une part la parabole semi-cubique due à l'effet de charge d'espace, d'autre part les différentes courbes dues à l'effet de champ, pour une série de températures.

On prend comme intensité de saturation i, pour chaque température, celle correspondant au point d'intersection I de la parabole semi-cubique et de la courbe d'effet de champ. On détermine ainsi l'intensité émise avec champ nul à la surface de la substance, de façon à se placer dans des conditions identiques à celles de la théorie.

Une extrapolation est cependant nécessaire, la courbe expérimentale de champ se raccordant à la parabole semi-cubique par une courbe de transition due à des effets secondaires, sans intérêt pour nos mesures.

Des expériences préliminaires nous ont permis de constater, d'une part que les mesures ainsi effectuées sont assez rapides pour que l'épuisement de la substance en ions n'apporte pas de perturbations importantes, d'autre part que la dispersion des vitesses d'émission est suffisamment faible (quelques volts) pour satisfaire aux conditions de Langmuir.

Résultats expérimentaux. — Plusieurs centaines de caractéristiques d'émission ont été photographiées, montrant une bonne reproductibilité des phénomènes. Les courbes destinées à la vérification de la loi de Richardson présentent trois régions distinctes : (*fig.* 2)

a. Au-dessus de 1750°K, les phénomènes ne sont pas réversibles et les intensités dépendent des températures atteintes précédemment;

b. De 1750 à 1620°K environ, les mesures, légèrement dispersées, se placent sur une courbe à grand rayon de courbure;

c. De 1620 à 1450°K les points sont correctement alignés dans une même série de mesures. Ce sont les mesures faites dans cette région que nous avons utilisées pour nos calculs.

Les valeurs expérimentales moyennes trouvées en effectuant les mesures dans le système M. K. S. A. sont

$$A = 10,25 \pm 0,25, \qquad V_0 = 3,75 \pm 0,1 \text{ V}.$$

On peut, d'autre part, calculer la valeur théorique de A, en remplaçant dans la formule (2) la masse de l'électron par celle de l'ion Li^+ et le nombre d'électrons par le nombre d'ions obtenu en supposant la dissociation

totale et sachant que la densité de la substance est $d = 2{,}502 \pm 0{,}001$. On obtient

$$A = 10{,}424.$$

Conclusion. — On peut donc considérer que la loi de Richardson est vérifiée par la substance étudiée, à la précision de nos mesures, qualitativement et quantitativement entre 1450 et 1620°K environ. Aux températures supérieures, il est vraisemblable que l'émission est perturbée par un début de fusion vitreuse de la substance émettrice.

On peut inversement, sachant que l'émission suit qualitativement la loi de Richardson, tenter de déterminer le nombre d'ions libres dans la substance. On peut alors constater sur les résultats ci-dessus que seul l'ordre de grandeur de n est accessible, ce nombre devant être déduit de la mantisse de A l'erreur porte sur son premier chiffre significatif. Dans le cas du corps que nous avons étudié, nous pouvons cependant considérer que tous les ions sont libres, car dans le cas contraire le coefficient de dissociation étant une fonction de la température, la vérification de la loi de Richardson n'aurait pas pu être aussi correcte.

Nous pensons maintenant que l'utilisation d'un matériel de plus haute performance que celui que nous avons employé permettrait d'obtenir une précision de 10 à 50 fois plus grande et la comparaison des constantes d'émission thermoionique de diverses substances à celles que permet de calculer la loi de Richardson pourrait apporter d'importants renseignements sur leur structure.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) RICHARDSON, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 2, 1901, p. 286.
(2) RICHARDSON, *The emission of electricity*, 1921.
(3) BLANC-LAPIERRE, GOUDET et LAPOSTOLLE, *Électronique générale*, Eyrolles, 1959, p. 156-159.
(4) COUCHET, *Thèse*, Paris, 1954, p. 12.
(5) COUCHET, RENUCCI et PAGANI, *Le Vide*, n° 95, 1961, p. 229.
(6) COUCHET, *Thèse*, p. 20.

(*Laboratoire de Physique expérimentale,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoirs thermoélectriques des alliages liquides sélénium-tellure.* Note (*) de M. **Jean-Claude Perron**, présentée par M. Jean Wyart.

Le pouvoir thermoélectrique des mélanges liquides sélénium-tellure de composition $Te_{1-x}Se_x$ avec $0 \leq x \leq 0{,}3$ a été étudié jusqu'à 750°C environ. Tous les alliages sont de type *p*. Les différentes mesures qui ont été faites sur ces liquides suggèrent une interprétation où l'on considère une structure de bande du type semi-conductrice avec deux types de porteurs.

1. *Généralités.* — Les mesures du pouvoir thermoélectrique des mélanges sélénium-tellure ont été faites suivant le principe généralement utilisé pour les solides. Un gradient de température d'environ 5 à 10°C est établi le long de l'échantillon liquide à l'aide d'un élément chauffant. On enregistre, après amplification, d'une part la différence de température entre deux points du liquide, d'autre part la différence de potentiel thermoélectrique entre ces deux points. Les principales difficultés sont dues à la forte pression de vapeur des mélanges étudiés et à leur très grande activité chimique. On utilise un montage analogue à celui décrit précédemment (1). Pour obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu du liquide il est nécessaire d'employer un métal de référence dont le pouvoir thermoélectrique soit bien connu dans la gamme de température des mesures. Nous avons choisi l'argent pur (courbe en pointillés sur la figure 1) (2) et pour vérifier nos résultats sur le tellure quelques mesures ont été faites en utilisant simultanément l'argent et le cuivre comme métaux de référence avec des gradients de température différents; l'accord est satisfaisant (*fig.* 2). Étant donnée l'inertie thermique du système les mesures sont généralement faites en descendant lentement d'un palier à haute température jusqu'à la température ambiante.

2. *Résultats.* — Ils sont résumés par la figure 1 qui représente les variations du pouvoir thermoélectrique absolu des différents mélanges liquides en fonction de la température. Ces résultats correspondent à plusieurs séries de mesures réalisées avec des montages différents et des gradients de température différents.

Tous les alliages ont un pouvoir thermoélectrique absolu positif. La précision des mesures est d'environ 5 à 8 %. Sur la figure 2, en fonction de $10^3/T$, nous avons porté sur une plus grande échelle le pouvoir thermoélectrique absolu du tellure ainsi que la courbe de la conductivité électrique [résultats obtenus en courant continu (1) complétés par des mesures en courant alternatif à 2 000 Hz jusqu'à 920°C]. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par Tieche et Zareba (3). Sur cette même figure nous avons tracé la courbe de la conductivité thermique du tellure pur. Des mesures de ce paramètre sur d'autres alliages liquides $Te_{1-x}Se_x$

ont été faites jusqu'à 750°C environ avec une précision de 10 %, elles feront l'objet d'une publication ultérieure ([4]).

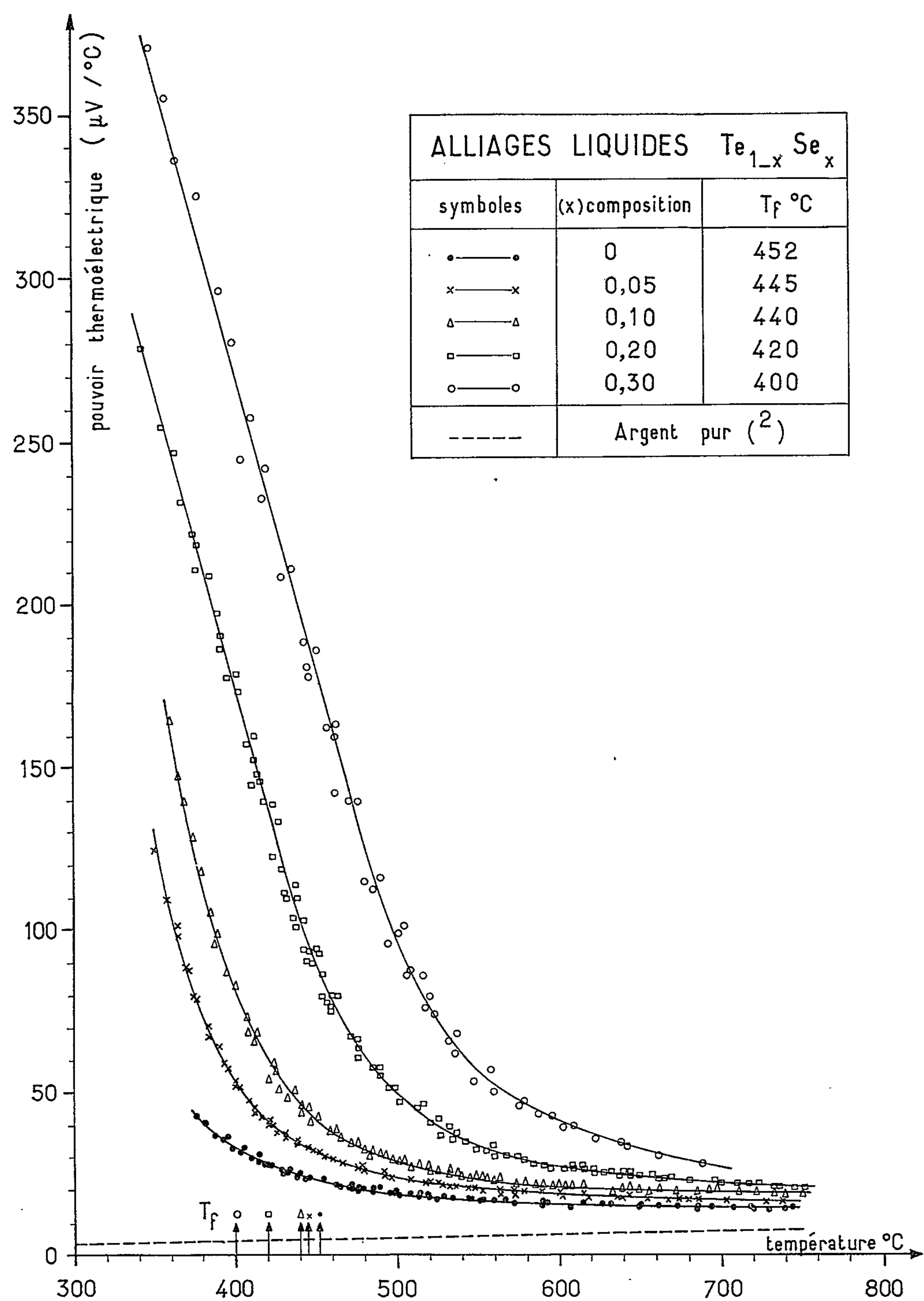


Fig. 1.

3. *Discussion.* — Les résultats publiés précédemment ([1]) et ceux présentés dans cet article suggèrent que les alliages liquides $Te_{1-x}Se_x$ ont,

au moins sur une certaine gamme de température, un comportement de type semi-conducteur. Le problème théorique essentiel est alors de savoir si l'on peut appliquer à de tels liquides la théorie usuelle des bandes d'énergie reposant sur l'ordre à grande distance et la périodicité du potentiel. Cependant Ioffe ([5]) remarquait que les distances interatomiques et

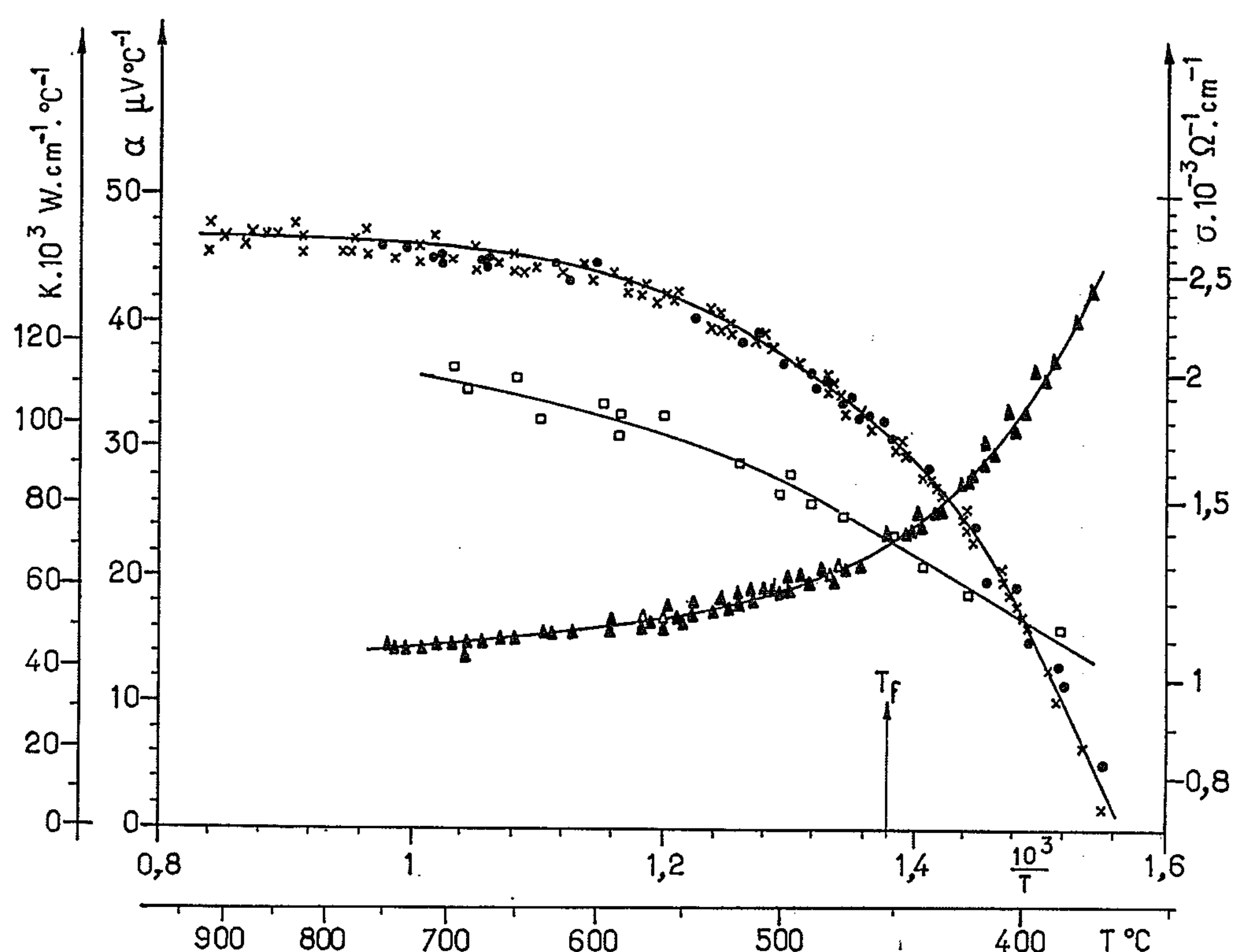


Fig. 2

• σ Mesures en courant continu ([1])

× σ Mesures à 2000 Hz

▲ α (référence : Ag)

△ α (référence : Cu)

□ K ([4])

la disposition mutuelle des atomes déterminent la grandeur et la direction des forces d'interaction et aussi le recouvrement des fonctions d'ondes. Ainsi l'ordre à courte distance détermine la structure des niveaux d'énergie, la largeur de la bande interdite et ainsi en conséquence les concentrations d'électrons et de trous libres. Dans le cas des alliages $Te_{1-x}Se_x$ la conservation partielle après la fusion des liaisons covalentes entre les atomes des chaînes laisse supposer que la théorie des bandes peut être une approche intéressante pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Les courbes

de la figure 2 ainsi que les mesures de l'effet Hall ([3]) suggèrent que le tellure liquide peut être considéré comme un semi-conducteur avec deux types de porteurs : les électrons (n) et les trous (p). Les ions semblent jouer un rôle négligeable dans les phénomènes de transport mesurés. Les différentes mesures, les signes de l'effet Hall (négatif) et du pouvoir thermoélectrique (positif), indiquent que σ_n doit être plus grande que σ_p, α_p plus grand que α_n. La conductivité thermique, outre le terme dû aux mouvements des atomes et les termes électroniques des deux bandes, comprend une contribution complémentaire qu'on peut interpréter comme une conductivité thermique ambipolaire.

Lorsque le pourcentage de sélénium augmente les chaînes sont plus stables, les alliages présentent une conductivité électrique du type semiconducteur intrinsèque avec renforcement du rôle des trous.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) PERRON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4698.

([2]) CUSACK et KENDALL, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 898.

([3]) TIECHE et ZAREBA, *Phys. Kondens. Materie*, 1, 1963, p. 402.

([4]) BARAT, Communication privée.

([5]) IOFFE, *Physics of Semiconductors*, Infosearch Ltd. Acad. Press, New York, 1960, p. 136.

(*Laboratoire Central des Industries Électriques,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre d'électrons de conversion émis au cours de la transmutation du thorium* 227 (RdAc) *vers le radium* 223 (AcX). Note (*) de Mme **Chantal Briançon**, transmise par M. Francis Perrin.

Étude, à l'aide de spectrographes magnétiques semi-circulaires, avec et sans pré-accélération, du spectre d'électrons de conversion émis au cours de la transmutation $^{227}Th \rightarrow {}^{223}Ra$. On a pu observer au moins 110 raies de conversion nouvelles.

La transmutation de ^{227}Th vers ^{223}Ra a fait l'objet de nombreuses recherches par différentes méthodes. Les travaux de M. Frilley, S. Rosenblum, M. Valadares et G. Bouissières (1) ont été suivis par ceux de C. Pilger (2), et dernièrement l'étude du spectre magnétique α émis par ^{227}Th effectuée par G. Bastin-Scoffier, Chin-Fan Leang et R. J. Walen a pu mettre en évidence 44 niveaux du radium 223 (3). C'est avec les différentes sources que ces chercheurs ont préparées pour leurs travaux que nous avons pu reprendre l'étude du spectre d'électrons de conversion émis dans cette transmutation.

Nous avons utilisé des spectrographes magnétiques semi-circulaires à détection photographique, ayant des inductions magnétiques de 60, 130 et 380 gauss.

Dans la région des très basses énergies nous avons préaccéléré les électrons avec une tension de 10 kV.

Les sources utilisées étaient des sources de RdAc pur fraîchement préparées et nous avons effectué plusieurs séries de poses, afin de séparer le spectre d'électrons de conversion émis dans la transmutation $^{227}Th \rightarrow {}^{223}Ra$ de celui émis par les descendants du radium 223.

Le tableau suivant donne les raies d'électrons observées avec : *a.* leur nomenclature; *b.* leur intensité visuelle (sans tenir compte ni de la correction de densité de noircissement du film, ni de la correction de rayon); *c.* leur énergie. L'observation visuelle du spectre montre que de nombreuses raies spectrales sont complexes, ce que l'analyse au microdensitomètre Vassy confirme. Pour celles-ci nous n'avons donné que l'énergie de la raie la plus intense du groupe de raies.

Raies.	I.	E (keV).	Raies.	I.	E (keV).	Raies.	I.	E (keV).
*Ω_1.....	tf	1,75	*Ω_9.....	f	5,53	Ω_{17}.....	m	9,05
*Ω_2.....	tf	2,10	*Ω_{9a}.....	tf	5,87	*Ω_{18}.....	m	9,21
*Ω_3.....	tf	2,50	*Ω_{10}.....	tf	6,48	*Ω_{19}.....	f	9,50
*Ω_{3a}.....	tf	2,64	*Ω_{11}.....	f	6,81	*Ω_{20}.....	tf	9,98
*Ω_4.....	f	3,16	*Ω_{12}.....	m	7,13	*Ω_{21}.....	f	10,19
*Ω_5.....	tf	3,47	*Ω_{13}.....	tf	7,55	Ω_{22}.....	tf	10,38
*Ω_6.....	tf	3,70	*Ω_{14}.....	m	7,84	Ωa.....	F	10,68
*Ω_7.....	f	4,30	*Ω_{15}.....	m	8,38	*$\Omega_1 a$....	tf	11,11
*Ω_8.....	f	4,85	Ω_{16}.....	m	8,51	A......	tF	11,43

. . . .

Raies.	I.	E (keV).	Raies.	I.	E (keV).	Raies.	I.	E (keV).
*A_1	m	11,62	Cb	m	44,55	*Fd_2	tf	89,20
*A_2	m	11,75	Cc	m	45,40	*Fd_3	tf	90,48
*A_3	m	12,11	Cc_1	f	45,73	*Fd_4	tf	91,18
Aa	F	12,38	D'	tF	46,05	*Fd_5	tf	92,17
*Aa_1	f	12,86	D_1	m	46,43	*Fd_7	tf	93,52
Ab	F	13,14	*D_2	f	46,96	*Fd_8	tf	93,91
*Ab_1	f	13,40	D_3	f	47,11	Fe	F	94,66
B	tF	14,47	*D_4	f	47,28	*Fe_1	tf	95,24
*B_1	f	14,66	*D_5	f	47,45	Fe_2	f	95,86
*B_2	f	14,80	D_7	f	49,00	*Fe_3	tf	96,26
*B_3	f	15,25	*D_8	f	49,17	Fe_4	f	96,56
Ba	F	16,18	*D_9	f	49,35	Ff	m	97,70
*Ba_1	f	16,55	Da	m	49,56	*Ff_1	tf	98,06
*Ba_2	f	17,34	*Da_1	tf	50,00	*Ff_2	tf	99,34
*Ba_3	f	17,90	Db	m	50,31	*Ff_3	tf	100,45
Ba_5	m	25,10	*Db_1	tf	51,65	Fg	m	101,13
Bb	F	25,43	*Db_2	tf	52,06	*Fg_1	tf	102,33
*Bb_1	tf	25,65	Dc	m	53,35	*G_1	tf	104,58
*Bb_2	tf	25,82	Dd	m	55,22	Gb	f	106,81
*Bb_3	tf	25,98	*E_1	tf	56,68	Gb_1	tf	109,35
Bc	F	26,13	Ea	F	57,01	Gb_3	f	112,00
Bc_1	m	26,80	Eb	F	57,71	*Gb_4	f	112,17
Bc_2	m	27,14	Eb_1	f	58,25	*Gb_5	f	112,35
Bc_3	m	27,84	F'	m	60,63	Gb_{10}	f	115,15
*Bc_4	tf	28,41	Fa	m	61,32	Gb_{11}	tf	116,24
*Bc_5	m	28,71	*Fa_1	tf	61,60	Hb	F	130,94
Bc_6	m	28,87	*Fa_2	tf	62,15	Hc	F	132,14
Bc_7	m	29,04	*Fa_3	f	63,98	Id	m	146,30
Bc_8	m	29,82	Fb	m	64,32	*Id_1	tf	146,50
Bc_9	f	30,43	*Fb_1	tf	64,60	*Id_2	tf	148,67
*Bc_{10}	f	30,58	Fb_2	tf	65,02	*Ie_2	tf	150,80
*Bc_{11}	f	30,77	*Fb_3	tf	65,54	If	F	152,40
Bd	F	30,96	*Fb_5	tf	{ 67,50	Ig_2	tf	~157,6
Bd_1	tf	31,40			67,90	*Ig_4	tf	169,04
Be	F	31,71	Fb_6	tf	69,21	*J_1	tf	171,48
Bf	m	32,86	*Fb_7	tf	69,57	J_2	tf	175,86
*Bf_1	tf	34,45	*Fb_9	tf	69,94	J_3	f	177,59
Bg	F	34,75	*Fb_{10}	tf	{ 72,67	L	tF	182,24
*Bg_1	tf	34,96			72,96	La	f	185,80
*Bg_2	tf	35,43	Fb_{11}	tf	74,76	Lb	tf	187,67
Bg_3	tf	36,82	*Fb_{12}	tf	74,93	*Lb_1	tf	~188,9
*Bg_5	tf	37,63	Fb_{13}	tf	75,30	*Lb_2	tf	~190,7
*Bg_8	f	39,67	*Fb_{14}	tf	75,52	Lc	m	192,67
*Bg_9	tf	39,98	*Fb_{15}	tf	75,98	*Lc_1	tf	~193,6
*Bg_{10}	tf	40,40	*Fb_{16}	tf	76,55	M	tF	200,55
*Bg_{11}	tf	40,66	Fb_{18}	f	78,56	Ma	m	208,79
*Bg_{12}	f	41,09	Fb_{19}	f	79,55	Ma_1	tf	209,78
*Bg_{14}	f	42,26	Fb_{20}	f	80,85	*Ma_2	tf	210,91
C	tF	43,01	Fc	F	81,87	Ma_3	tf	215,44
*C_2	tf	43,55	Fd	m	84,90	Mc	f	216,80
Ca	m	43,84	*Fd_1	tf	88,70	*Mc_1	tf	~217,5

Raies.	I.	E (keV).	Raies.	I.	E (keV).	Raies.	I.	E (keV).
*M c_2....	tf	~220,5	N d.....	m	240,77	P c.....	tf	281,27
N_1......	tf	225,93	*N d_1....	tf	~242,4	Q......	m	285,17
N a.....	F	230,40	*N d_2....	tf	~245,5	*Q_1.....	tf	~291,6
*N a_1....	tf	231,10	*O e.....	tf	~264,7	Q a.....	tf	293,51
*N a_2.. .	tf	~233,4	P a.....	m	266,86	*Q a_1....	tf	~295,4
*N a_3....	tf	~235,2	*P a_2....	f	268,34	Q b.....	tf	299,73
*N a_4....	f	236,98	*P a_3....	tf	270,40	*Q c_1....	tf	306,40
N b.....	F	237,78	P b.....	f	277,37	R'_1......	tf	314,90
*N b_1....	tf	238,58						

(*) Les raies précédées d'un astériques ont été observées pour la première fois.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) M. Frilley, S. Rosenblum, M. Valadares et G. Bouissières, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 45 et 16, 1955, p. 378. D'autres travaux, antérieurs, sont cités dans cette référence.

(2) C. Pilger Jr, *Thèse*, 1957, Univ. Calif., U. C. R. L. 3877.

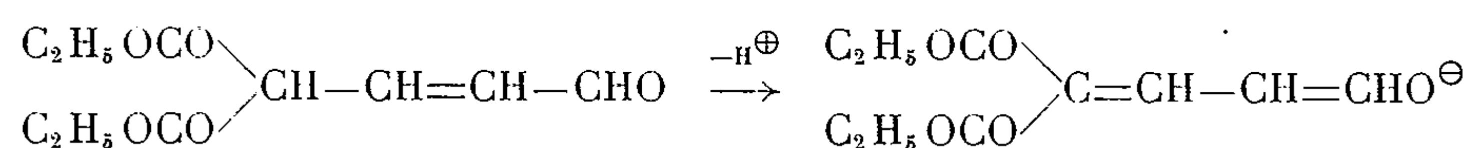
(3) G. Bastin-Scoffier, Chin-Fan Leang et R. J. Walen, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6397.

(Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de Masse du C. N. R. S., Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Oxydation anodique, dans le diméthylformamide, des butadiènes*-1.3 *olates alcalins disubstitués.* Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Mylène Bréant** et M. **Daniel Makula**, transmise par M. Marcel Prettre.

Par oxydation électrochimique, le dérivé sodé d'un énol conjugué donne un radical libre.

En solution aqueuse, le dicarbéthoxy-4.4 buténal existe, soit sous la forme aldéhyde (incolore) en milieu acide jusqu'à pH 4,7, soit sous la forme énol (jaune) en milieu de pH plus élevé ([1]).



Le même virage a lieu dans le diméthylformamide (D.M.F.). Dans ce solvant, la forme énol, jaune, est oxydable à une électrode de platine en milieu de perchlorate de lithium 0,1 N.

La vague obtenue est très régulière, reproductible et proportionnelle à la concentration. La transformée $\log i/(i_d - i) = f(E)$ n'est pas une droite, ce qui pourrait faire supposer que la réaction d'oxydation libère des protons. Nous avons donc essayé de mettre en évidence l'influence du pH en travaillant en milieu tamponné.

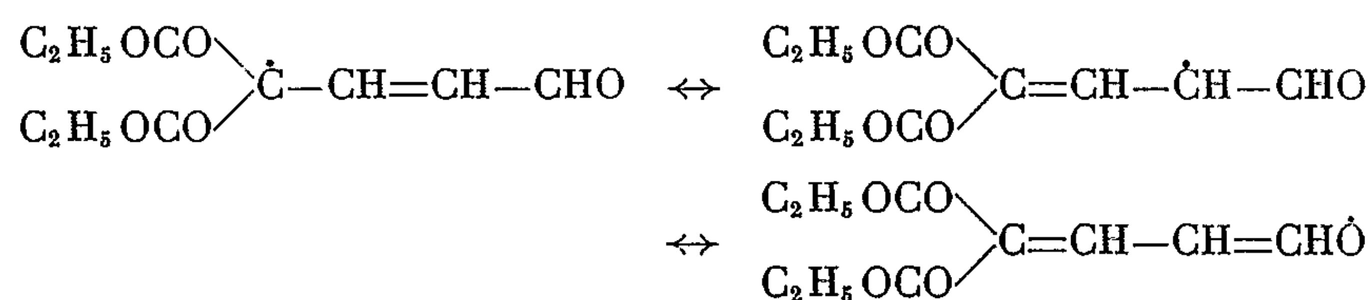
En présence du couple pyridine/pyridinium ([2]) et *a fortiori* en milieu $HClO_4$ 0,1 N, le produit est incolore et non électroactif. En milieu acide acétique/acétate de sodium, le produit (jaune) est oxydable au même potentiel qu'en milieu $LiClO_4$. La transformée $\log i/(i_d - i) = f(E)$ est une droite de pente 0,24 V par unité de $\log_{10}$, mais la vague obtenue étant moins intense et moins bien définie qu'en milieu perchlorique, nous avons renoncé à travailler en milieu tamponné.

Nous avons déterminé le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction en effectuant l'oxydation du produit à potentiel contrôlé ($+ 0,9$ V/Hg/Hg^{2+}.10^{-2} M) en milieu $LiClO_4$ 0,1 N, sur électrode de platine de grande surface (20 cm^2) et en isolant le compartiment cathodique par un diaphragme en porcelaine poreuse. La cellule est traversée par un courant dont l'intensité décroît selon la loi $\log i = \log i_0 - 0,0005\, t$. L'intégration de la surface sous la courbe $i = f(t)$, montre que la réaction correspond à l'échange d'un électron par molécule. Nous avons vérifié, en traçant plusieurs courbes $i = f(E)$ en cours de réaction, qu'il n'apparaissait pas de produit secondaire oxydable à $+ 0,9$ V.

TABLEAU I.

	Composés.	Milieu.	$\acute{E}_{1/2}$/Hg/ $Hg^{2+}.10^{-2}$ M. (V).	$\frac{i_d}{c}$ (surface de l'électrode 0,5 mm²).	Pente de la droite $\log \frac{i_d}{i} = f(t)$.	Nombre d'électrons échangés.
(I)	R = R' = $CO_2C_2H_5$	$LiClO_4$	0,17	2,26	0,25	1
		Tampon acétique	0,14-20,0	0,57	–	1
					–	
(I)	R = $CO_2C_2H_5$, R' = CO—CH_3	$LiClO_4$	0,14	2,02		1
(I)	R = R' = CO—CH_3	$LiClO_4$	0,19	3,04	–	1
(I)	R = R' = CO$(CH_2)_3$CO	$LiClO_4$	0,13	Non mesuré, produit trop peu soluble		
(I)	R = CN, R' = CO—NH_2	$LiClO_4$	—0,05	1,40	–	1
(II)	R = C_6H_5, R' = CN, R'' = R''' = $(CH_2)_4$	$LiClO_4$	0,22	–	1	1
(II)	R = C_6H_5, R' = CN, R'' = R''' = $(CH_2)_5$	$LiClO_4$	0,155	–	1	1
(II)	R = C_6H_5, R' = CN, R'' = R''' = $(CH_2)_2$—O—$(CH_2)_2$	$LiClO_4$	0,19	–	0,65	1
(II)	R = R' = $CO_2C_2H_5$, R'' = R''' = $(CH_2)_4$	$LiClO_4$	0,38	–	1	1

L'oxydation du dicarbéthoxy-4.4 butadiène-1.3 olate de sodium conduit à un radical libre. L'électron célibataire peut se situer sur l'un quelconque des carbones doublement liés ou sur l'oxygène :



Le radical libre ainsi formé peut subir la duplication ou la dismutation ou bien capter un atome d'hydrogène du milieu.

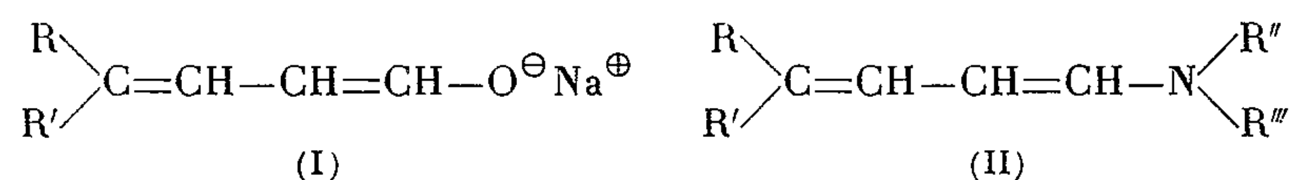
En diluant à l'eau la solution dans le D.M.F., une huile brune précipite. Le spectre de R.M.N. de la solution de cette huile dans CCl_4 montre un hydrogène aldéhydique, le spectre infrarouge également (2 740 et 2 820 cm^{-1}).

Le produit oxydé donne quantitativement une dinitro-2.4 phénylhydrazone non conjuguée d'après le spectre ultraviolet (363 mμ). L'analyse de cette DNPH correspond exactement à la formule $(C_2H_5OCO)_2C{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH{=}N{-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$ ou à une structure mésomère ou à une structure dimère, ce qui exclut l'hypothèse de la capture d'un atome d'hydrogène et la dismutation.

Le spectre de R.P.E. du produit oxydé montre un signal étroit sans structure fine (présence d'un radical libre). Après plusieurs semaines le signal est toujours visible.

L'oxydation électrochimique à potentiel contrôlé a donné naissance à un radical libre qui semble en équilibre avec un dimère, mais la délocalisation de l'électron célibataire permet plusieurs sortes de couplage.

Nous avons également oxydé électrochimiquement d'autres énolates (I) et des ènamines (II). L'oxydation des ènamines (II) conduit à un radical cation dont nous étudions la structure.



Le tableau I résume les conditions d'oxydation des divers composés étudiés.

(*) Séance du 24 mai 1965.

[1] R. GELIN et D. MAKULA, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 589.

[2] G. DEMANGE-GUÉRIN et J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 p. 3277.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSICOCHIMIE DES SURFACES. — *Effet de l'énergie libre interfaciale sur l'équilibre de formation des composés de surface.* Note (*) de Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, présentée par M. Francis Perrin.

La loi d'action de masse d'une réaction interfaciale de contact entre un liquide semi-cristallin B et un solide parfait A avec formation d'un composé de surface A—B est exprimée en fonction des énergies libres interfaciales spécifiques des couples AB ou A—B constituant la région interfaciale. Celle-ci s'enrichit dans le couple produisant la plus faible énergie libre interfaciale spécifique (règle de formation sélective).
La réaction de formation des groupes acides silanol à l'interface silice-eau confirme cette règle.

Un composé de surface est le produit d'une réaction topochimique entre des éléments appartenant à deux phases en contact. L'action d'un agent collecteur sur un minerai en cours de flottation a été interprétée de cette manière [1]. Mais la chimisorption à la surface d'un solide [2] ou à celle de membranes des cellules vivantes [3] peuvent constituer également des exemples de telles réactions entre les éléments chimisorbés et les sites adsorbants.

L'effet de la tension superficielle γ sur l'équilibre d'une réaction entre des corps dissous adsorbés à la surface de leur solution liquide a été trouvé par Butler [4] à l'aide d'un raisonnement thermodynamique.

J'utilise une méthode plus directe appliquée au cas très simplifié de l'interface entre un solide A parfait, ordonné, non rugueux et un liquide B semi-cristallin de Lennard-Jones [5]. Pour déduire les énergies libres interfaciales γ j'utilise les méthodes de Schuchowitzky [6], Guggenheim [7] et Defay et Prigogine [8].

Le modèle adopté pour le système étudié est représenté par le schéma I. La phase interfaciale $I^{\alpha/\beta}$ a l'épaisseur des deux feuillets α'' et β'', respectivement la contribution des phases solide α et liquide β. On admet de plus l'égalité des aires partielles $\omega_A = \omega_B = \omega$ par nœud A du réseau de α et d'une molécule B de β et l'égalité des nombres $N_A^{\alpha/\beta} = N_B^{\alpha/\beta} = N$ des éléments A et B appartenant à l'interface α/β d'aire $\Omega = N\omega$. Les fonctions de partition $f_A^{\alpha/\beta}$, $f_B^{\alpha/\beta}$, $f_{A-B}^{\alpha/\beta}$ pour les degrés de liberté non configurationnels de ces éléments peuvent être différentes de celles (f_A^α, f_B^β) des éléments respectifs de α et de β [[7], [9]] et indépendantes de la composition de l'interface.

La structure semi-cristalline du système total ($\alpha + \beta + I^{\alpha/\beta}$), représenté comme un ensemble d'oscillateurs indépendants, est uniforme. Si lz désigne le nombre de coordination dans le plan d'un oscillateur et mz pour un plan adjacent on pose $z_A = z_B = z\ (l + zm)$. Enfin on néglige la miscibilité de A et de B.

L'énergie potentielle des éléments de $I^{\alpha/\beta}$ dépend des types de « liaison » qu'ils établissent avec leurs premiers voisins. Si ces liaisons sont fortes

(covalentes, électrostatiques) elles sont représentées par un trait unissant les nœuds A—B (*fig.*). Ce couple symbolise un *composé de surface nouveau* ou *épipédo-chimique* produit de la réaction de contact entre α et β. Les énergies de formation de ce contact et d'un contact AB sans liaison chimique sont par définition

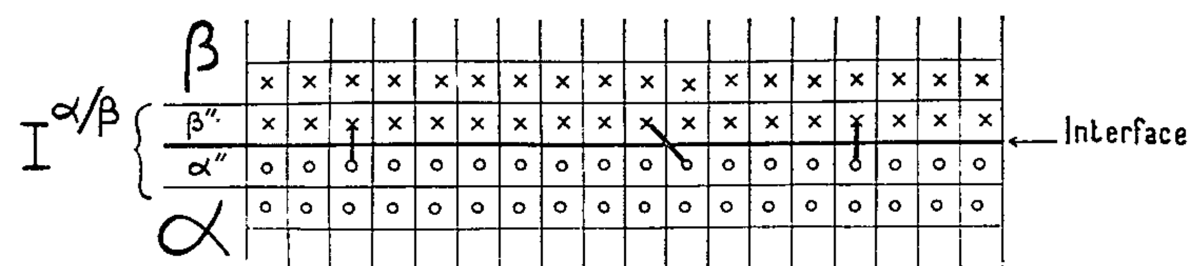
$$(1)\qquad W(A-B)=\left(W_{A-B}-\frac{w_{AA}+w_{BB}}{2}\right);\qquad w(AB)=\left(w_{AB}-\frac{w_{AA}+w_{BB}}{2}\right),$$

où W_{A-B}, w_{AB}, w_{AA}, w_{BB} sont les énergies potentielles des couples A—B, AB, AA et BB.

En procédant comme Guggenheim [7] on obtient pour le potentiel thermodynamique $\gamma\Omega$ de la phase interfaciale $I^{\alpha/\beta}$ (*fig.*) la relation suivante :

$$(2)\qquad \gamma\Omega = N''_{AB}kT\left[-\ln\frac{f_A^{\frac{\alpha}{\beta}}f_B^{\frac{\alpha}{\beta}}}{f_A^{\alpha}f_B^{\beta}}+mz\frac{w(AB)}{kT}+\ln(1-\theta)\right] + N''_{A-B}kT\left[-\ln\frac{f_{A-B}^{\frac{\alpha}{\beta}}}{f_A^{\alpha}f_B^{\beta}}+mz\frac{w(AB)}{kT}+\frac{W_{A-B}-w_{AB}}{kT}+\ln\theta\right],$$

où figurent $N_{AB}^{\alpha/\beta}$ et $N_{A-B}^{\alpha/\beta}$, respectivement les nombres de *contacts* AB et A—B et θ le titre des couples A—B de la phase interfaciale $I^{\alpha/\beta}$.



Système : solide (α)—liquide (β)—phase interfaciale bimoléculaire ($I^{\alpha/\beta}$).
(∘) nœud A de α et de α''; (×) molécule B de β et de β''. (×—∘) composé de surface A—B.

La condition d'équilibre thermodynamique du système (minimum de $\gamma\Omega$ à température, aire et potentiels chimiques de A et de B constants) permet de déduire à partir de (2) la loi d'action de masse pour la réaction de formation de A—B suivante :

$$(3)\qquad (AB)^{\frac{\alpha}{\beta}} \rightleftharpoons (A-B)^{\frac{\alpha}{\beta}},$$

à savoir :

$$(4)\qquad K^{\frac{\alpha}{\beta}}=\frac{\theta}{1-\theta}=\frac{f_{A-B}^{\frac{\alpha}{\beta}}}{f_A^{\alpha}f_B^{\beta}}\exp\left[-\frac{W_{A-B}-w_{AB}}{kT}\right]=\exp\left[-\frac{(\gamma_{A-B}-\gamma_{AB})\,\omega}{kT}\right],$$

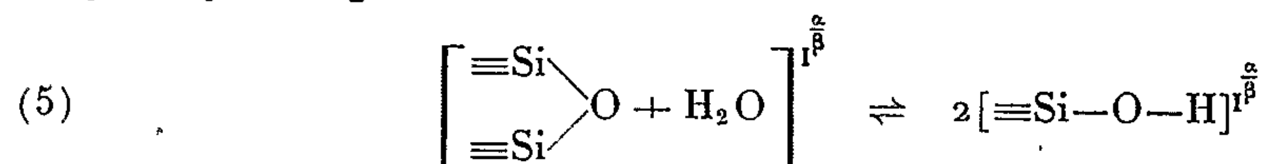
où $K^{\alpha/\beta}$ est la constante d'équilibre pour (3) et où γ_{AB} et γ_{A-B} désignent les énergies libres interfaciales spécifiques pour les couples AB et A—B

par unité de surface. Ces énergies libres s'obtiennent à partir de (2) en utilisant l'égalité $\Omega = N\omega$ et en posant respectivement $\theta = 0$ et $\theta = 1$.

Il résulte de (4) que l'affinité standard de la réaction (3), égale à $(\gamma_{A-B} - \gamma_{AB})\,\omega$, peut être exprimée en fonction des énergies libres interfaciales spécifiques des corps qui réagissent dans $I^{\alpha/\beta}$. Sa valeur dépend de l'excès d'énergie d'interaction mise en jeu lors de la formation de la liaison chimique A—B à partir de AB. On obtient le même résultat lorsque z liaisons indépendantes A—B sont formées *simultanément*.

Lorsque $(\gamma_{A-B} - \gamma_{AB}) < 0$ et $(W_{A-B} - w_{AB}) < 0$ on obtient à partir de (4), $\theta > 0{,}50$. La relation (4) est donc l'expression de la règle de formation *sélective* des composés de surface à plus faible énergie interfaciale spécifique correspondant à une énergie de liaison chimique plus forte généralement.

Interface silice amorphe-eau. — Ce cas se rapproche du modèle considéré ici. L'eau est un liquide semi-cristallin [10]. Sa structure locale et celle de la silice amorphe [11] sont semblables à la structure de la silice cristallisée. La phase interfaciale silice-eau est constituée par les couples formés des ponts siloxane [[12], [13]] (≡Si—O—Si≡) et des molécules d'eau voisines (analogues à AB) et des groupes silanol [[12], [13]] que j'assimile aux composés A—B. Ces derniers s'obtiennent des premiers par la réaction d'hydrolyse superficielle suivante :



(5) $$\left[\begin{matrix}\equiv Si \\ \equiv Si\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O\right]^{I^{\frac{\alpha}{\beta}}} \rightleftharpoons 2[\equiv Si-O-H]^{I^{\frac{\alpha}{\beta}}}$$

suggérée par plusieurs auteurs [14]. Appelons θ le pourcentage d'atomes Si à l'état de silanols. La relation (4) s'écrit dans le cas présent :

(6) $$K^{I^{\frac{\alpha}{\beta}}} = \frac{\theta^2}{(1-\theta)^2}\exp\left[-\frac{2\omega(\gamma_{Si-O-H} - \gamma_{Si-OH-})}{kT}\right] = \exp\left[\frac{2\Delta F^{0I^{\frac{\alpha}{\beta}}}_{Si-O-H}}{kT}\right],$$

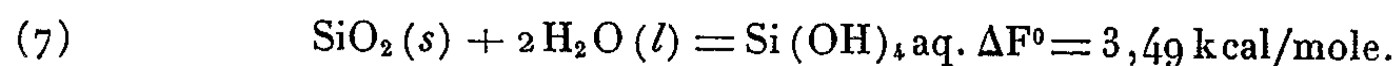
où $\Delta F^{0I^{\alpha/\beta}}_{Si-O-H}$ est l'énergie libre de formation d'un site silanol à l'interface α/β.

On trouve expérimentalement [15] que la densité superficielle des sites silanols à l'interface silice-eau est égale à $(1{,}65\text{-}1{,}8).10^{14}$ Si—O—H/cm². Celle des sites Si a une valeur probable [16] de $8{,}5.10^{14}$ Si/cm². D'où l'on tire

$$\theta = 0{,}19,\ \Delta F^{0I^{\frac{\alpha}{\beta}}}_{Si-O-H} = 0{,}81\ \text{kcal/mol} \quad \text{et} \quad \gamma_{Si-O-H} - \gamma_{Si-OH-} = 47\ \text{dynes/cm}.$$

La valeur positive de $\Delta F^{0I^{\alpha/\beta}}_{Si-O-H}$ implique que si la réaction [13] *exige* de l'énergie, $\gamma_{Si-O-H} > \gamma_{Si-O-H}$.

La formation des sites silanol à la surface de la silice est analogue à une solubilisation locale, interfaciale. Celle-ci peut être comparée à la solubilisation totale de la silice amorphe dans l'eau, avec production d'acide ortho-silicique non-dissocié, qui s'écrit [17] :



(7) $$SiO_2(s) + 2H_2O(l) = Si(OH)_4\,aq.\ \Delta F^0 = 3{,}49\ \text{kcal/mole}.$$

Dans ce cas *deux* molécules d'eau attaquent *deux* liaisons Si—O et il se produit quatre groupes silanol dissous. L'énergie libre de formation ΔF^{0}_{Si-O-H} ramenée à 1 mole de silanol est égale à 0,87 kcal/mole, et voisine de $\Delta F^{0\,1^{\alpha/\beta}}_{Si-O-H}$. Quel que soit le mode de solubilisation on obtient donc pratiquement la même valeur de l'affinité standard ΔF^{0}_{Si-O-H} de solubilisation par site *solubilisé*.

Cependant la solubilité superficielle ([15]) est supérieure à la solubilité volumique ([17]). En effet la dissolution totale exige la séparation d'un groupe SiO_2 de tous les z voisins qui l'entourent, tandis que lors de la dissolution superficielle le nombre de ces séparations est moindre (moitié) et que l'énergie libre de solubilisation, positive, est réduite dans les mêmes proportions.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) N. A. Schilow, *Z. Phys.*, 150, 1930, p. 31; *Kolloid-Zschr.*, 52, 1930, p. 107.
([2]) *Cf.* A. Von Buzágh, *Colloid Systems, The Technical Press*, London, 1937, p. 209.
([3]) D. A. Haydon et G. V. F. Seaman, *Proc. Roy. Soc.*, B, 156, 1962, p. 533.
([4]) J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 135, 1932, p. 348.
([5]) J. E. Lennard-Jones et A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A, 163, 1937, p. 53; 165, 1938, 1.
([6]) A. Schuchowitzky, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 19, 1944, p. 176 et 508.
([7]) E. A. Guggenheim, *Trans. Farad. Soc.*, 41, 1945, p. 150.
([8]) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et Adsorption*, Desoer, Liège, chap. XII, 1951, p. 139.
([9]) J. W. Belton et M. G. Evans, *Trans. Farad. Soc.*, 41, 1945, p. 1.
([10]) J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.
([11]) R. K. Iler, *The Colloïd Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell Univ. Press, New York, 1955, p. 242.
([12]) Réf. ([11]), p. 234.
([13]) S. S. Chessick, A. C. Zettlemoyer et G. S. Young, *J. Colloïd Sc.*, 13, 1958, p. 372.
([14]) P. C. Carman, *Trans. Farad. Soc.*, 36, 1940, p. 964.
([15]) L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1596; 258, 1964, p. 2 051.
([16]) Réf. ([11]), p. 246.
([17]) S. A. Greenberg, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 196.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 3e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Variation discontinue du nombre de repliement des chaînes d'un polyoxyéthylène cristallisé en masse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Arlie**, **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié par diffraction des rayons X et par picnométrie, la cristallisation d'un polyoxyéthylène de faible masse moléculaire. On a montré que, pour une température de cristallisation donnée, le nombre de repliement des chaînes macromoléculaires est entier et que, pour des températures croissant régulièrement, ce nombre varie de façon discontinue. La chaîne, quatre fois repliée lorsque le polymère est cristallisé à 25°C, est totalement étirée pour des températures de cristallisation très voisines du point de fusion.

Trois points concernant la structure des polymères semi-cristallins à l'état solide sont, à l'heure actuelle, bien établis : d'abord l'alternance périodique et régulière de feuillets de polymère cristallin et de polymère amorphe, ensuite l'orientation normale au plan des feuillets et le repliement des chaînes macromoléculaires au sein des couches cristallines, et enfin l'accroissement de l'épaisseur de ces dernières avec la température de cristallisation ou de recuit.

Dans le cadre d'une étude systématique de tels systèmes, nous avons récemment (1) examiné en fonction de la température de cristallisation un polyoxyéthylène de masse moléculaire $M_n = 24\,000$. En utilisant conjointement deux techniques expérimentales, à savoir la diffraction des rayons X aux petits angles et la picnométrie, nous avons pu calculer, pour de nombreux échantillons, l'épaisseur des couches cristallines et amorphes, ainsi que le nombre de repliement des chaînes macromoléculaires. Nous avons ainsi constaté que l'épaisseur des lamelles cristallines croît bien avec la température et qu'elle atteint, à quelques degrés du point de fusion, environ le tiers de la longueur totale de la macromolécule. Des épaisseurs plus grandes n'étant obtenues qu'au prix de cristallisations extrêmement lentes, s'opérant à des températures encore plus élevées, nous avons pensé que, pour étudier commodément le phénomène intéressant le passage de la conformation repliée à celle complètement étirée, nous aurions avantage à utiliser un polymère de masse moléculaire relativement faible. La présente Note décrit brièvement les résultats préliminaires d'une telle étude, que nous avons effectuée sur un polyoxyéthylène fourni par la Compagnie Hœchst sous la désignation commerciale H 10.000.

Le protocole d'expérimentation que nous avons respecté est le suivant. Deux échantillons identiques sont préparés, l'un dans un picnomètre, l'autre dans une cellule étanche destinée à l'observation aux rayons X. Après les avoir fondus par chauffage à 80°C pendant 15 mn, on trempe simultanément les deux échantillons dans un bain thermostaté dont la température T_c est comprise entre 25 et 59°C. On suit le processus de

cristallisation en observant la hauteur de la colonne de mercure dans le capillaire du picnomètre. Lorsque, au bout d'un temps variant de quelques heures à quelques mois, cette hauteur ne varie plus de façon décelable, c'est-à-dire lorsque la cristallisation est pratiquement achevée, on relève le niveau du mercure et l'on en déduit le volume spécifique $\overline{V}_{T_c}$ de l'échantillon à la température T_c. On trempe ensuite les deux échantillons dans un autre bain maintenu à 25°C et, en lisant la nouvelle hauteur d'équilibre de la colonne de mercure, on calcule le volume spécifique $\overline{V}_{25}$ de l'échantillon à 25°C. On enregistre enfin à 25°C le diagramme de diffraction de l'échantillon contenu dans la cellule, en s'assurant que, durant cette opération, le niveau du mercure dans le picnomètre n'évolue pas; d'après la position dans le diagramme des quatre ou cinq raies fines et équidistantes de diffraction, on calcule immédiatement l'épaisseur d des feuillets élémentaires.

Si nous examinons la variation de d avec la température T_c, nous constatons qu'elle se fait par paliers successifs, nettement distincts et situés respectivement à 201, 275, 406 et 810 Å :

T_c(°C).	d(Å).	T_c(°C).	d(Å).	T_c(°C).	d(Å).	T_c(°C).	d(Å).
23,0.....	206	46,1.....	271	57,0.....	408	58,9.....	810
30,0.....	200	49,0.....	277	57,0.....	406		
35,0.....	199	52,0.....	281	57,3.....	407		
40,0.....	203	53,0.....	273	57,3.....	407		
44,1.....	195	54,0.....	280	57,8.....	410		
		55,0.....	277	57,8.....	402		
		55,0.....	264	58,2.....	404		
		56,0.....	282	58,7.....	401		
		56,0.....	269				

La transition d'un palier à l'autre est brutale. En effet, si nous avons observé, pour des échantillons cristallisés à des températures voisines de 56°C, des lamelles de 275 Å, ou des lamelles de 406 Å, ou même les deux sortes de lamelles en coexistence, nous n'avons jamais obtenu des lamelles d'une épaisseur intermédiaire. Nous avons rencontré le même phénomène pour l'échantillon cristallisé à 58,9°C, où coexistent des lamelles de 810 Å avec des lamelles de 406 Å.

Corrélativement à cette évolution discontinue de l'épaisseur des feuillets élémentaires, la variation des volumes spécifiques, qu'il s'agisse de ceux mesurés à T_c ou à 25°C, présente des discontinuités situées aux mêmes températures de transition que précédemment : 45, 56 et 58,9°C.

Il est naturel de penser que ces discontinuités traduisent la variation brutale du nombre de repliement des chaînes macromoléculaires. Afin de vérifier cette interprétation, nous avons calculé ce nombre n par la relation

$$n = \frac{\overline{V}_{25} M_n}{dm\,\overline{V}_c},$$

dans laquelle, outre les paramètres déjà définis, figurent la masse moléculaire par unité de longueur [$m = 15{,}8$ Å^{-1} (2)], et le volume spécifique à 25°C [$\overline{V}_c = 0{,}815$ cm^3.g^{-1} (3)] du polyoxyéthylène cristallin. Étant donné la variation faible de $\overline{V}_{25}$ avec la température de cristallisation, nous avons admis que ce paramètre est constant et égal à 0,825 cm^3.g^{-1}. Nous avons rassemblé les résultats de ce calcul dans le tableau qui suit, dans lequel nous avons porté d'abord les valeurs de n en fonction de M_n, puis celles relatives à $M_n = 12\,650$:

d (Å).	$10^4 n/M_n$.	$n(M_n = 12\,650)$.
201	3,187	4,04
275	2,330	2,95
406	1,578	2,00
810	0,791	1,00

Une conclusion ressort immédiatement de l'examen de ce tableau : les valeurs de $10^4\, n/M_n$, prises dans l'ordre des épaisseurs d croissantes, sont dans le même rapport que les entiers 4, 3, 2, 1. Étant donné la masse moléculaire (4) du polymère étudié, ces nombres entiers s'identifient au nombre de repliement des chaînes macromoléculaires dans les lamelles cristallines. On pourrait s'étonner que des transitions aussi nettes et des nombres de repliement aussi bien confondus avec des nombres entiers, puissent être compatibles avec l'hétérogénéité de masse moléculaire du polymère étudié qui, pour être faible, n'est pas négligeable. Nous pensons, et nous donnerons les arguments qui interviennent dans notre raisonnement dans une prochaine Communication, que cette compatibilité tient à plusieurs facteurs, dont nous ne citerons ici que la présence dans l'échantillon de polymère amorphe et le fait que les épaisseurs de lamelles, que nous mesurons par diffraction des rayons X, correspondent à des valeurs moyennes.

La présente Note ne décrit que les résultats essentiels de l'étude que nous avons entreprise du processus de repliement des chaînes macromoléculaires des polymères cristallisables. Un Mémoire plus détaillé, portant sur l'étude des polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire, sera publié prochainement. Néanmoins, nous pouvons d'ores et déjà dégager des résultats exposés plus haut, les conclusions suivantes.

Les chaînes macromoléculaires, tout au moins celles du polyoxyéthylène, sont plus ou moins repliées sur elles-mêmes. Le nombre de repliement est entier et diminue régulièrement à mesure que la température de cristallisation s'élève, si bien qu'à des températures très voisines du point de fusion, les chaînes se trouvent complètement étirées.

Un tel processus discontinu de dépliement ne peut être commodément observé qu'avec des polymères dont la masse moléculaire est suffisamment élevée pour que le repliement puisse avoir lieu, et néanmoins assez basse pour que l'observation du phénomène soit précise (5).

Le nombre de repliement étant entier, il semble donc, contrairement à ce que pensent certains auteurs, que les extrémités des chaînes doivent se trouver en dehors des lamelles cristallines.

Le dépliement par étapes est un phénomène qui, à notre connaissance, n'avait jamais été observé jusqu'ici, ni prévu par les théories actuelles ([6]), tant thermodynamiques que cinétiques, de la cristallisation des polymères.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) J.-P. Arlie et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2570.

([2]) J. R. Richards, *Thèse*, Université de Pennsylvanie, États-Unis, 1961.

([3]) Résultat non encore publié.

([4]) La masse moléculaire du polymère H 10.000, mesurée par diffusion de la lumière, est $M_w = 11\,400 \pm 700$. La masse moléculaire $M_n = 12\,650$ que nous avons utilisée dans nos calculs, tout en étant compatible avec celle mesurée par diffusion de la lumière, s'en écarte légèrement; nous reviendrons, dans un mémoire plus détaillé, sur cette différence.

([5]) Comme nous l'avons précédemment observé ([1]), le nombre de repliement, dans le cas d'un polymère de masse moléculaire élevée, est en général trop grand pour que sa variation d'une unité puisse être détectée aux rayons X avec une précision convenable : le dépliement apparaît alors comme continu.

([6]) A. Peterlin et E. W. Fischer, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1931; F. P. Price, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1884; J. D. Hoffman et J. J. Lauritzen, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1680; F. C. Frank et M. Tosi, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 263, 1961, p. 323.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 21 avril 1965.)

Note présentée le 12 avril 1965, de M. *Guy Emschwiller*, L'équilibre monomère-dimère dans les solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate (II) de sodium : influence de l'addition de sels et d'affaiblisseurs de la liaison hydrogène :

Page 4335, 24e ligne, dans l'expression du résultat de l'intégration différentielle, *au lieu de* $\sqrt{\frac{k^2}{4} + 2kk'} c.t$, *lire* $\sqrt{\frac{k^2}{4} + 2kk'c.t}$.



CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du nitroéthylène.* (*Méthode améliorée des combinaisons linéaires des orbitales atomiques.*) Note (*) de M. **Maurice Bonnet**, transmise par M. Paul Pascal.

La méthode améliorée des combinaisons linéaires des orbitales atomiques [(1), (2)] est utilisée pour étudier la structure électronique du nitroéthylène.

En l'absence de données expérimentales précises, nous avons adopté les caractéristiques géométriques suivantes : molécule plane, atomes hybridés en sp_2; les atomes de carbone sont numérotés 1 et 2, celui d'azote, 3, ceux d'oxygène 4 et 5. Les distances interatomiques postulées sont :

$$d_{12} = 1,34\ \text{Å}; \qquad d_{23} = 1,38\ \text{Å}; \qquad d_{34} = d_{35} = 1,23\ \text{Å}.$$

Nous avons procédé par essais successifs jusqu'à obtenir la cohérence entre les charges électroniques π postulées et calculées, sans introduire de déplacement le long des liaisons σ ou de déformation des orbitales (3).

Les fonctions d'onde moléculaires sont construites sur des orbitales atomiques orthogonalisées suivant le procédé de Löwdin (4).

A la cohérence, les fonctions d'onde moléculaires et les énergies associées sont :

$$\varphi_1 = 0,0442\,\chi_1 + 0,2136\,\chi_2 + 0,8798\,\chi_3 + 0,2955\,\chi_4 + 0,3018\,\chi_5, \qquad e_1 = -24,11\ \text{eV},$$
$$\varphi_2 = 0,6793\,\chi_1 + 0,6773\,\chi_2 - 0,0691\,\chi_3 - 0,2230\,\chi_4 - 0,1591\,\chi_5, \qquad e_2 = -15,17\ \text{eV},$$
$$\varphi_3 = -0,0238\,\chi_1 - 0,0387\,\chi_2 + 0,0008\,\chi_3 - 0,6993\,\chi_4 + 0,7134\,\chi_5, \qquad e_3 = -14,07\ \text{eV},$$
$$\varphi_4 = 0,4926\,\chi_1 - 0,2215\,\chi_2 - 0,3404\,\chi_3 + 0,5473\,\chi_4 + 0,5412\,\chi_5, \qquad e_4 = -4,80\ \text{eV},$$
$$\varphi_5 = -0,5416\,\chi_1 + 0,6671\,\chi_2 - 0,3245\,\chi_3 + 0,2729\,\chi_4 + 0,2860\,\chi_5, \qquad e_5 = -0,86\ \text{eV}.$$

Les charges électroniques π et les charges effectives Z correspondantes sont :

$$q_1 = 0,926, \quad q_2 = 1,008, \quad q_3 = 1,567, \quad q_4 = 1,250, \quad q_5 = 1,248;$$
$$Z_1 = 3,276, \quad Z_2 = 3,247, \quad Z_3 = 4,052, \quad Z_4 = 4,463, \quad Z_5 = 4,463.$$

Les indices de liaison et les distances interatomiques (2) sont :

$$l_{12} = 0,941, \quad l_{23} = 0,282, \quad l_{34} = 0,550, \quad l_{35} = 0,554;$$
$$d_{12} = 1,34\ \text{Å}, \quad d_{23} = 1,38\ \text{Å}, \quad d_{34} = 1,23\ \text{Å}, \quad d_{35} = 1,23\ \text{Å}.$$

Notons que ces distances sont en parfait accord avec la géométrie postulée.

Le moment dipolaire, compte tenu du moment d'hybridation des atomes d'oxygène, vaut 3,5 Debye. Il est en très bon accord avec l'expérience : 3,4 Debye (5).

La première transition électronique N → V se situe à 5,5 eV. Expérimentalement, on l'observe à 5,8 eV (6), alors que le nitropropène absorbe à 5,4 eV (7).

Le calcul de l'énergie de conjugaison [(8), (9)] conduit à une valeur de l'ordre de 7 kcal/mole : le groupement NO_2 se conjugue donc peu et conserve son individualité. Le problème de la réactivité ultérieure d'un dérivé nitré vis-à-vis des agents de substitution électrophile ne saurait alors être résolu par le seul effet électrostatique. Il convient de tenir compte également de la facilité de drainage des électrons vers le sommet attaqué (10) et de la forte densité électronique apportée par les doublets des atomes d'oxygène.

Plus intéressante est l'évaluation des paramètres du groupement NO_2 dans le cadre de la méthode L. C. A. O. empirique. Formellement on peut identifier les quantités self-consistentes L_{pp} avec les α_p et les L_{qp} avec les β_{pq} ce qui conduit, en se rapportant aux α et β de l'éthylène, à

$$\alpha_1 = \alpha, \qquad \beta_{12} = 0{,}98\,\beta,$$
$$\alpha_2 = \alpha + 0{,}03\,\beta, \qquad \beta_{23} = 0{,}61\,\beta,$$
$$\alpha_3 = \alpha + 1{,}67\,\beta, \qquad \beta_{34} = \beta_{35} = 0{,}85\,\beta,$$
$$\alpha_4 = \alpha_5 = \alpha + 0{,}42\,\beta, \qquad \beta_{45} = -\,0{,}42\,\beta.$$

Ce jeu de paramètres conduit à

$$q_1 = 1{,}00, \quad q_2 = 1{,}00, \quad q_3 = 1{,}56, \quad q_4 = q_5 = 1{,}22;$$
$$d_{12} = 1{,}34\,\text{Å}, \quad d_{23} = 1{,}39\,\text{Å}, \quad d_{34} = d_{35} = 1{,}23\,\text{Å}.$$

Lors du calcul de la transition $N \rightarrow V$, le terme correctif self-consistent (2)

$$J_{34} - 2\,K_{34} \quad \text{est égal à } 0{,}4\,(e_4 - e_3).$$

Cette remarque nous permet, en L. C. A. O. empirique, d'aboutir à une transition de 5,6 eV.

Enfin l'énergie de conjugaison verticale vaut environ 6 kcal/mole, résultat à rapprocher de celui obtenu dans le cadre de la méthode perfectionnée.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
(2) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
(3) A. JULG et M. BONNET, *Theoret. chim. Acta*, 1, 1962, p. 1.
(4) P. O. LOWDIN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(5) V. N. VASIL'EVA, V. V. PEREKALIN et V. G. VASIL'EV, *Dokl. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 141, 1961, p. 620.
(6) L. MOLARD, Communication personnelle.
(7) E. A. BRAUDE, E. R. J. JONES et C. G. ROSE, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1104.
(8) G. BERTHIER, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 344.
(9) A. JULG et P. CARLES, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 852.
(10) A. JULG et M. BONNET, *Theoret. chim. Acta*, 1, 1962, p. 6.

(*Poudrerie Nationale, Sorgues, Vaucluse.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la biacidité des dinitro-2,4 et -2,6 anisoles dans le méthanol.* Note (*) de MM. **François Terrier**, **Paul Pastour** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les deux anisoles nitrés se comportent en solution dans le méthanol comme des diacides très faibles, de constantes comprises entre 10^{-19} et 10^{-23} mais suffisamment différentes pour qu'il ait été possible de calculer les spectres des formes ioniques pures.

L'acidité des dinitranisoles a déjà été remarquée par plusieurs auteurs, du moins en ce qui concerne la première acidité. Ces anisoles rentrent en effet dans le cadre des composés formant des complexes de Meisenheimer avec les alcoolates alcalins, complexes qui ont toujours fait l'objet de très nombreuses recherches. En particulier Gitis [1] a réussi à isoler les sels correspondants à la première ionisation de ces dinitranisoles dans divers alcoolates alcalins [1]. Plus récemment, Pollitt et Saunders ont communiqué leurs résultats relatifs à l'action du méthylate de sodium sur une série de dinitro-2,4 et -2,6 anisoles substitués, incluant les dinitranisoles eux-mêmes [2]. Smith et Haglund ont même réussi à titrer la première acidité du dinitro-2,4 anisole [3]. Toutefois aucune détermination quantitative de ces acidités n'a été donnée car elles sont très faibles. Ces valeurs ainsi que les coefficients d'absorption molaires de chaque particule donnée par ces anisoles et pouvant exister dans le solvant considéré, se sont révélées nécessaires au cours d'une étude cinétique. La méthode de calcul est celle décrite dans un travail précédent [4].

Dinitro-2,6 anisole. — Les spectres passent par un premier point isobestique à $\lambda = 2\,600$ Å ($\varepsilon = 4\,500$) dans les régions de concentration comprises entre 1 et 2,7 M. Le premier ion est pratiquement formé pour une concentration 2,8 M dans le méthoxyde de potassium. A partir de 3 M, les spectres passent par un deuxième point isobestique à $\lambda = 3\,500$ Å ($\varepsilon_i = 3\,000$). L'ionisation de ce deuxième ion se termine vers 5 M. Pour chaque ionisation, les coefficients d'absorption des formes pures sont calculés par les formules

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_m} = \frac{1}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_m} + \frac{1}{(\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_m)\,K_1} h_M \qquad (h_M = 10^{-H_M}).$$

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{i_1}} = \frac{1}{\varepsilon_{i_2} - \varepsilon_{i_1}} + \frac{1}{(\varepsilon_{i_2} - \varepsilon_{i_1})\,K_2} h_M.$$

Les deux valeurs ε_{i_1} et ε_{i_2} ont été déterminées par extrapolation à $h_M = 0$ des valeurs obtenues dans des domaines où la deuxième ionisation influe peu sur la première. Le tableau suivant donne quelques valeurs expérimentales obtenues pour les deux équilibres.

TABLEAU I *a*.

Première ionisation du dinitro-2.6 anisole.

		$\varepsilon_m = 0$.		$\varepsilon_m = 500$.			$\varepsilon_m = 2\,050$.		
b_{CH_3OH}.	h_M.	ε_{5900}.	$\frac{10^3}{\varepsilon_{5900}}$.	ε_{3500}.	$\varepsilon - \varepsilon_m$.	$\frac{10^3}{\varepsilon - \varepsilon_m}$.	ε_{3000}.	$\varepsilon - \varepsilon_m$.	$\frac{10^3}{\varepsilon - \varepsilon_m}$.
1,5....	72, 5.10⁻²⁰	3 370	29,6 .10⁻²	800	300	3,33	2 700	650	1,54
1,7....	39, 8 »	5 500	18,2 »	1 050	550	1,82	3 050	1 000	1
1,9....	22, 9 »	8 250	12,1 »	1 250	750	1,33	3 600	1 550	0,645
2......	17, 4 »	11 000	9,1 »	1 400	900	1,11	4 000	2 000	0,5
2,15...	11, 2 »	14 300	7 »	1 700	1 200	0,83	4 500	2 450	0,408
2,55...	3,71 »	20 600	4,85 »	2 250	1 750	0,57	6 150	4 100	0,244

Le premier ion possède trois maximums à $\lambda = 3\,000$ Å ($\varepsilon_{i_1} = 7\,950$) $\lambda = 3\,500$ Å ($\varepsilon_{i_1} = 3\,000$) et $\lambda = 5\,950$ Å; ce dernier maximum étant sujet à un léger effet bathochrome, les calculs ont été effectués à $\lambda = 5\,900$ Å ($\varepsilon_{i_1} = 25\,000$). Cela correspond à $\varepsilon_{i_1} = 25\,400$ pour le maximum réel à 5 950 Å. La constante K_1 moyenne tirée des trois déterminations, d'ailleurs très cohérentes, est $K_1 = 9{,}85.10^{-20}$ ou $pK_1 = 19$.

TABLEAU I *b*.

Deuxième ionisation du dinitro-2.6 anisole.

b.	h_M.	ε_{3000}.	$\varepsilon - \varepsilon_{i_1}$.	$\frac{10^5}{\varepsilon - \varepsilon_{i_1}}$.	ε_{5900}.	$\varepsilon_{i_1} - \varepsilon$.	$\frac{10^5}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon}$.
3,5.....	24 .10⁻²²	12 500	4 550	22	15 800	9 200	10,87
4.......	6 »	15 200	7 250	13,8	8 500	16 500	6,06
4,1.....	4,57 »	16 000	8 050	12,4	7 000	18 000	5,55
4,3.....	2,51 »	16 600	8 650	11,5	5 075	19 925	5
4,5.....	1,44 »	16 700	8 750	11,4	2 200	22 800	4,38
4,7.....	0,83 »	17 300	9 350	10,7	1 400	23 600	4,13

Le deuxième ion possède un maximum à $\lambda = 3\,050$ Å sujet à un léger effet bathochrome. Les calculs effectués à $\lambda = 3\,000$ Å donnent un $\varepsilon_{i_2}^{3000} = 17\,600$ ce qui correspond à 18 300 à 3 050 Å. La constante K_2 moyenne tirée des calculs à 3 000 et 5 900 Å est $K_2 = 1{,}66.10^{-21}$. $pK_2 = 20{,}78$

Dinitro-2.4 anisole. — Les spectres passent par un premier point isobestique à $\lambda = 3\,150$ Å ($\varepsilon = 6\,400$) dans les régions de concentrations comprises entre 1,5 et 3,8 M, concentration pour laquelle le premier ion est pratiquement formé. Au-dessus de 4 M, les spectres présentent un deuxième point isobestique à $\lambda = 3\,300$ Å ($\varepsilon = 9\,500$). Pour chaque ionisation les coefficients d'absorption des formes pures ont été calculés comme pour le dinitro-2.6 anisole. Dans ce cas, les deux constantes sont toutefois plus différentes.

Le tableau suivant indique quelques résultats expérimentaux. Le premier ion possède deux maximums à $\lambda = 3\,400$ Å ($\varepsilon_{i_1} = 13\,150$) et $\lambda = 5\,000$ Å ($\varepsilon_{i_1} = 25\,800$). Les valeurs de K_1 calculées à ces deux longueurs d'onde s'accordent parfaitement. $K_1 = 2{,}4.10^{-20}$ et $pK_1 = 19{,}62$.

TABLEAU II *a*.

Première ionisation du dinitro-2.4 anisole.

b.	h_M.	ε_{5000}.	$\frac{10^5}{\varepsilon}$.	ε_{3400}.	$\varepsilon - \varepsilon_m$.	$\frac{10^5}{\varepsilon - \varepsilon_m}$.
2,35....	$64,6.10^{-21}$	7 000	14,3	4 700	3 300	30
2,4.....	56,2 »	7 700	13	4 800	3 400	29,4
2,45....	47,9 »	8 600	11,6	5 400	4 000	25
2,6.....	31,6 »	11 900	8,4	6 700	5 300	18,86
2,7.....	24 »	13 500	7,4	7 300	5 900	17
3,05....	8,71 »	20 700	4,83	10 500	9 100	11
3,3.....	4,26 »	22 900	4,37	11 600	10 200	9,8
3.6.....	1,86 »	24 200	4,13	11 900	10 500	9,5

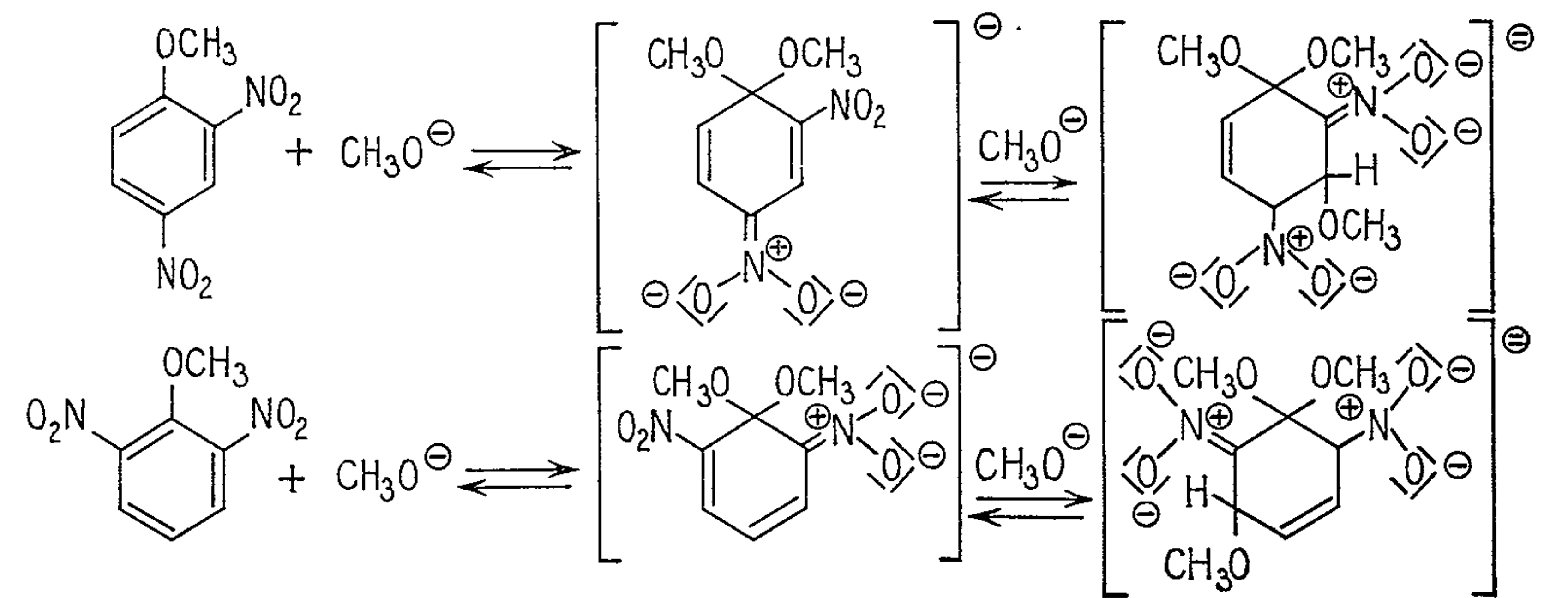
Les valeurs des coefficients d'absorption molaires de la première forme ionique de ces dinitranisoles sont en bon accord avec celles déterminées par Pollitt et Saunders avec le méthylate de sodium dans le diméthylformamide.

TABLEAU II *b*.

Deuxième ionisation du dinitro-2.4 anisole.

b.	h_M.	ε_{5900}.	$\varepsilon_{i_1} - \varepsilon$.	$\frac{10^5}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon}$.
4................	$60,25.10^{-23}$	23 500	2 300	43,5
4,3..............	25,1 »	21 800	4 000	25
4,5..............	14,45 »	18 650	7 150	14
4,85.............	5,5 »	13 200	12 600	7,93
5,1,.............	2,7 »	8 900	16 900	5,91
5,35.............	1,32 »	5 900	19 900	5,02

La deuxième acidité est beaucoup plus faible que l'acidité correspondante du dinitro-2.6 anisole. $pK_2 = 22,24$. Le deuxième ion présente un maximum à $\lambda = 3050$ Å comme le deuxième ion du dinitro-2.6 anisole et leurs spectres sont très voisins qualitativement et quantitativement, ce qui pourrait s'expliquer par leur similitude de structure.



(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) S. S. Gitis, A. I. Glaz et A. Y. Kaminskii, *Zh. Obs. Khimii*, 33, n° 10, p. 3301; *J. Gen. Chem.*, 33, n° 10, 1963, p. 3229.

(2) R. J. Pollitt et B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1132.

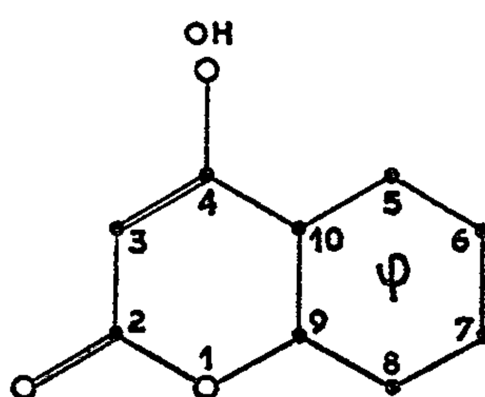
(3) B. Smith et A. Haglund, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 675-677.

(4) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5567.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e
et *Faculté des Sciences de Rouen*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'hydroxy-4 coumarine monohydratée.* Note de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hydroxy-4 coumarine monohydratée de formule chimique $C_9H_6O_3$, H_2O cristallise dans le système orthorhombique.



Les paramètres cristallins déterminés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$a = 10{,}11 \pm 0{,}02, \qquad b = 12{,}18 \pm 0{,}02, \qquad c = 6{,}95 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$v = 856 \text{ Å}^3.$$

Densité calculée : 1,40.

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : $P\,2_1 2_1 2_1$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

La structure a été déterminée par l'étude de la fonction de Patterson et affinée automatiquement sur ordinateur I. B. M. 1620. L'affinement a porté sur 506 plans indépendants de l'espace réciproque et a donné pour facteur de reliabilité R = 0,14.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	Bi (Å²).
O(1)	0,422	−0,084	0,353	3,3
C(2)	0,484	0,015	0,360	3,0
C(3)	0,401	0,110	0,374	2,6
C(4)	0,267	0,102	0,369	2,5
C(5)	0,064	−0,020	0,373	2,7
C(6)	0,012	−0,128	0,366	3,9
C(7)	0,098	−0,214	0,361	4,1
C(8)	0,239	−0,206	0,354	3,6
C(9)	0,288	−0,095	0,359	2,2
C(10)	0,202	−0,007	0,367	2,5
O(2)	0,603	0,016	0,351	3,8
O(4, H)	0,183	0,188	0,377	3,2
O(H_2)	0,289	0,378	0,430	4,0

Les figures 1 et 2 représentent les projections (001 et (100) de la structure.

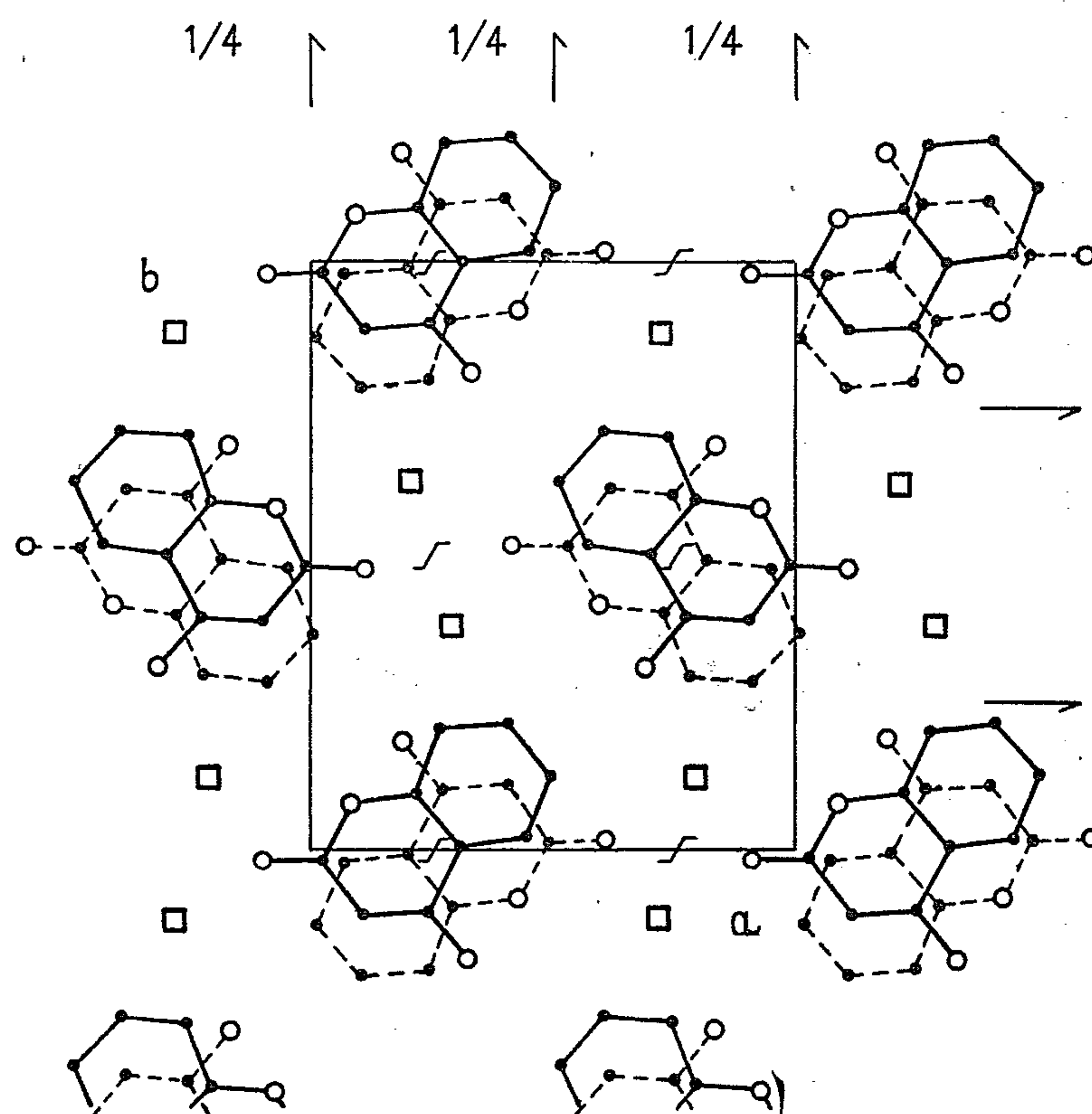


Fig. 1.
● Carbone; ○ Oxygène; □ Eau.

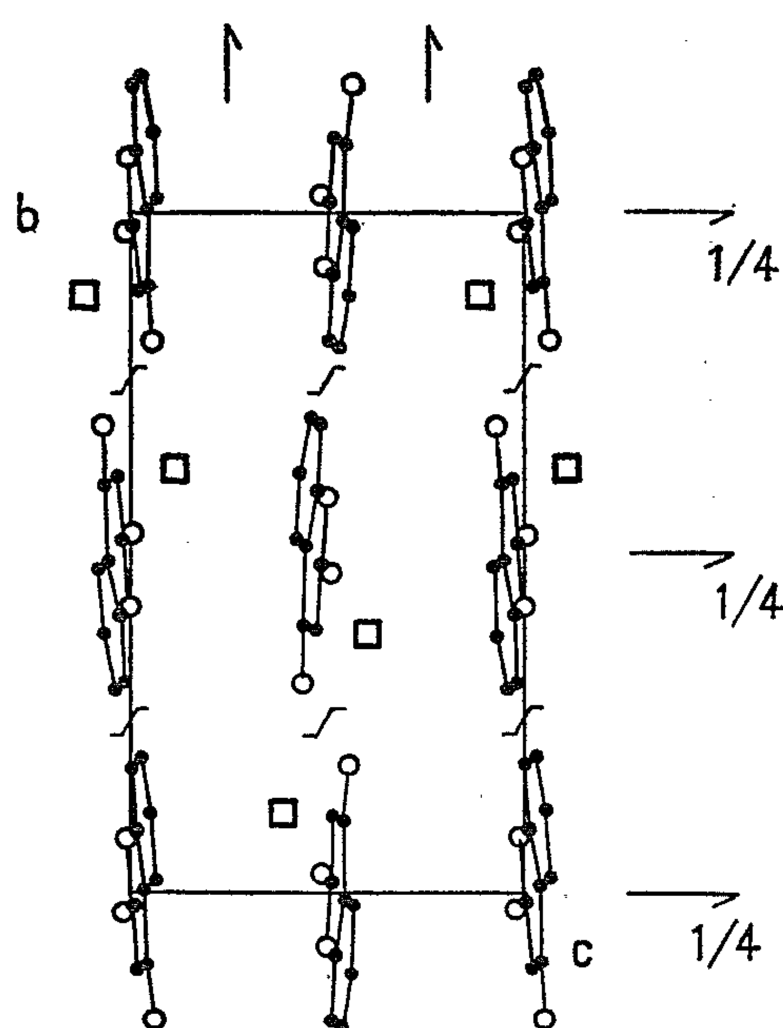


Fig. 2.
● Carbone; ○ Oxygène; □ Eau.

L'étude de ce composé est actuellement poursuivie en vue de préciser l'arrangement moléculaire notamment les liaisons hydrogène et le rôle de la molécule d'eau dans la cohésion du cristal.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(*Laboratoire de Cristallographie physique,*
Faculté des Sciences, 351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du p-aminobenzamide.* Note (*) de MM. **Marc Alleaume** et **Joseph Decap**, présentée par M. Jean Wyart.

Le *p*-aminobenzamide, de formule chimique $C_7N_2OH_8$ cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$\left.\begin{array}{l} a = 8{,}42 \pm 0{,}01\ \text{Å} \\ b = 5{,}29 \pm 0{,}01\ \text{Å} \\ c = 7{,}91 \pm 0{,}01\ \text{Å} \end{array}\right\} \beta = 108^\circ \pm 10'.$$

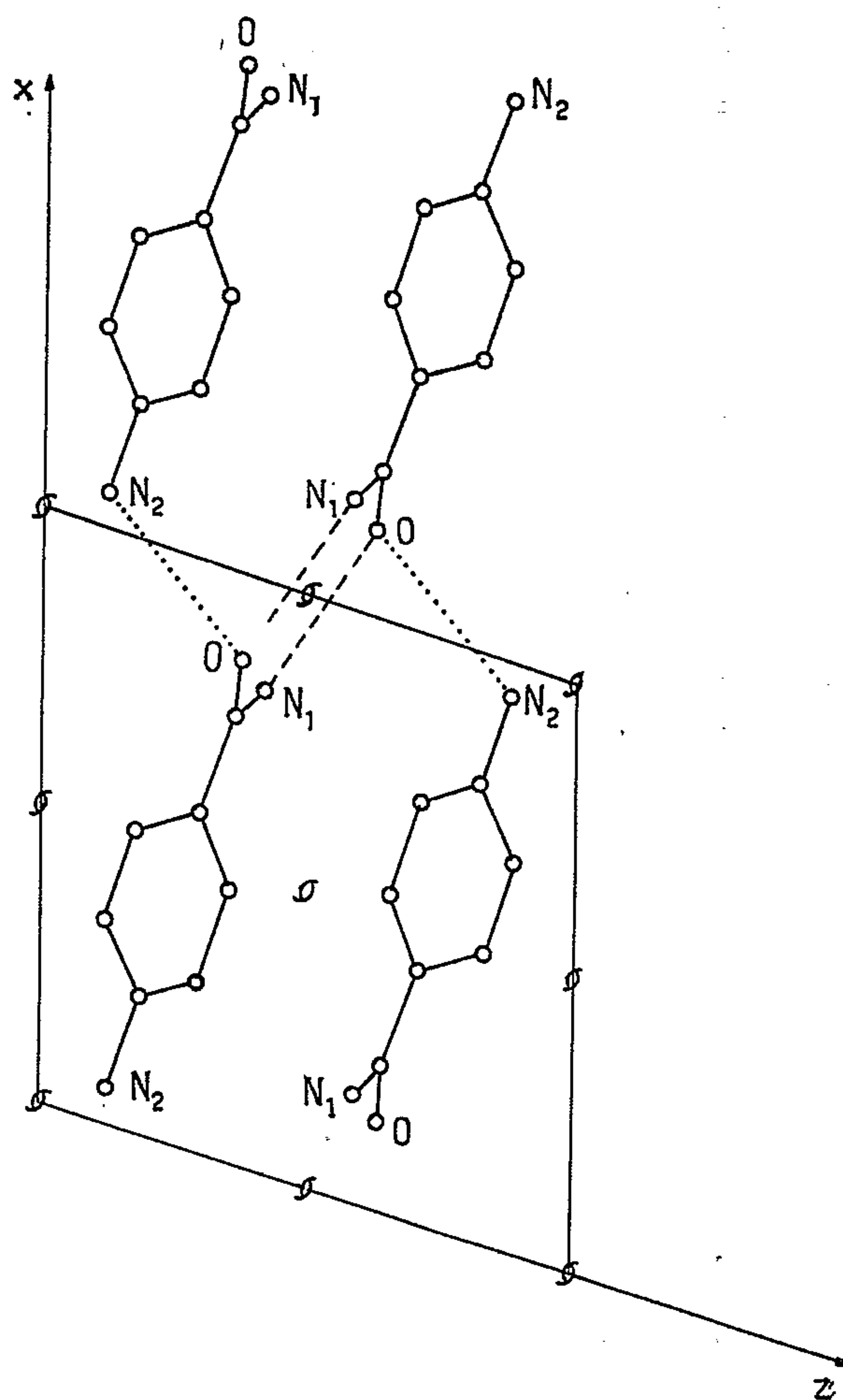


Fig. 1.

2 molécules par maille; groupe de symétrie P 2_1.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

La détermination de la structure a été faite d'après l'étude des sections de la fonction de Patterson perpendiculairement à l'axe Oy.

La structure a été améliorée par affinement automatique au moyen de la méthode des moindres carrés, sur ordinateur I. B. M. 1620.

Au cours des 10 cycles d'affinement tridimensionnel, le facteur de reliabilité est passé de 0,41 à 0,15. 570 réflexions indépendantes ont été utilisées. Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,570	0,000	0,165
C_2	0,510	0,000	0,165
C_3	0,340	−0,055	0,110
C_4	0,225	0,100	0,170
C_5	0,290	0,305	0,275
C_6	0,460	0,365	0,335
C_7	0,755	0,260	0,345
N_1	0,810	0,490	0,395
N_2	0,055	0,045	0,115
O_1	0,850	0,075	0,360

Le coefficient moyen d'agitation thermique B est de 2 Å^2.

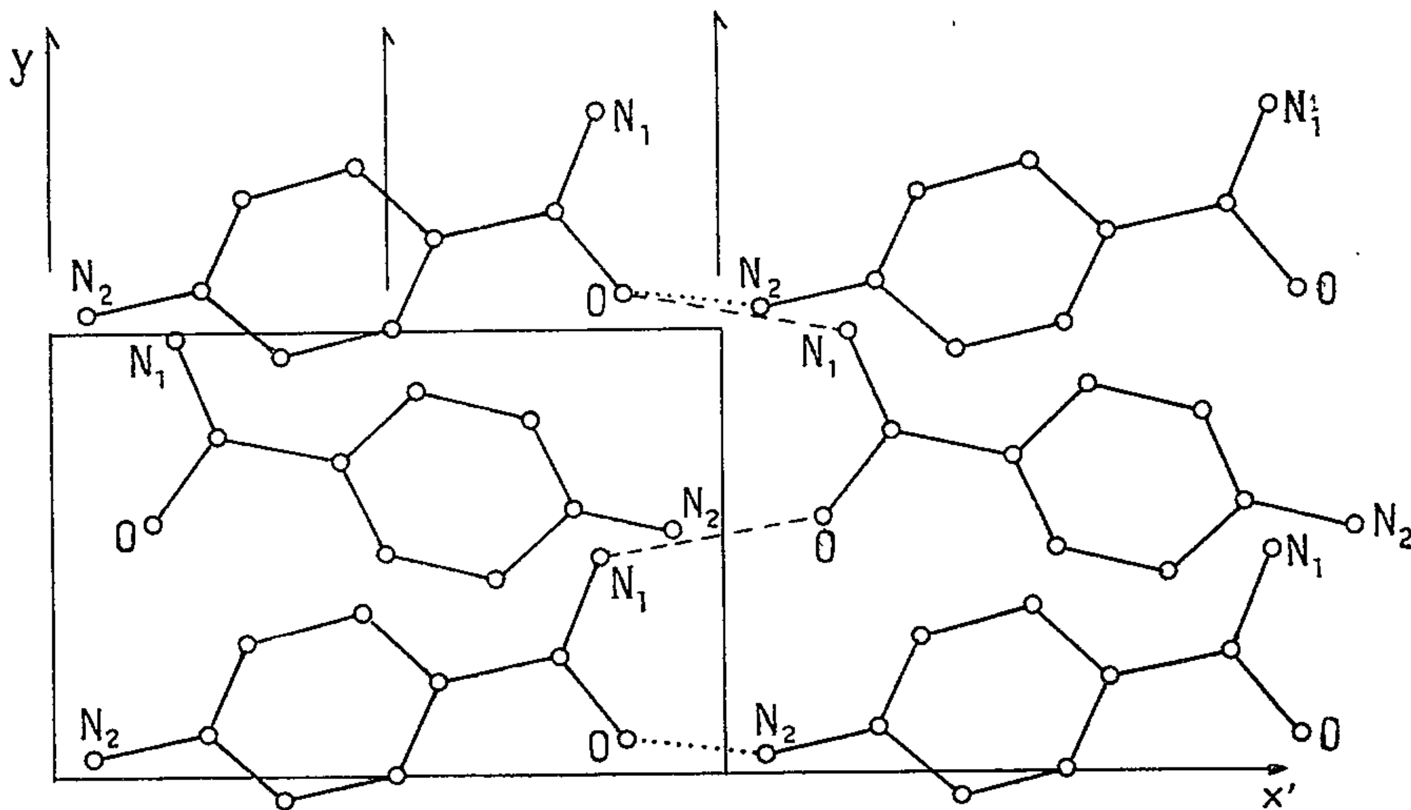


Fig. 2.

L'affinement se poursuit pour préciser les coordonnées atomiques et les coefficients individuels d'agitation thermique isotropes et anisotropes.

Les projections de la structure sur les plans xOz et $x'y$O sont représentées sur les figures 1 et 2.

Elles permettent de prévoir un enchaînement de liaisons-hydrogène N—H...O autour de l'axe hélicoïdal.

Cette structure fait partie d'un programme d'étude sur les sulfamides et les composés présentant une activité sulfamidique [(1), (2)].

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. ALLEAUME et J. DECAP, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 731.

(2) M. ALLEAUME et J. DECAP, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3265.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'adipamide.* Note (*) de MM. **Michel Hospital** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

L'adipamide $CONH_2—(CH_2)_4—CONH_2$ fait partie de la série des diamides aliphatiques dont les structures cristallines sont actuellement l'objet de nos recherches au laboratoire (M. Hospital, 1964 et 1965) [(1) à (3)].

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$a = 6{,}89 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$b = 5{,}14 \pm 0{,}01 \quad ,$$
$$c = 10{,}67 \pm 0{,}01 \quad ,$$
$$\beta = 111^\circ.$$

Groupe spatial : $P\,2_1/c$ avec 2 molécules par maille.

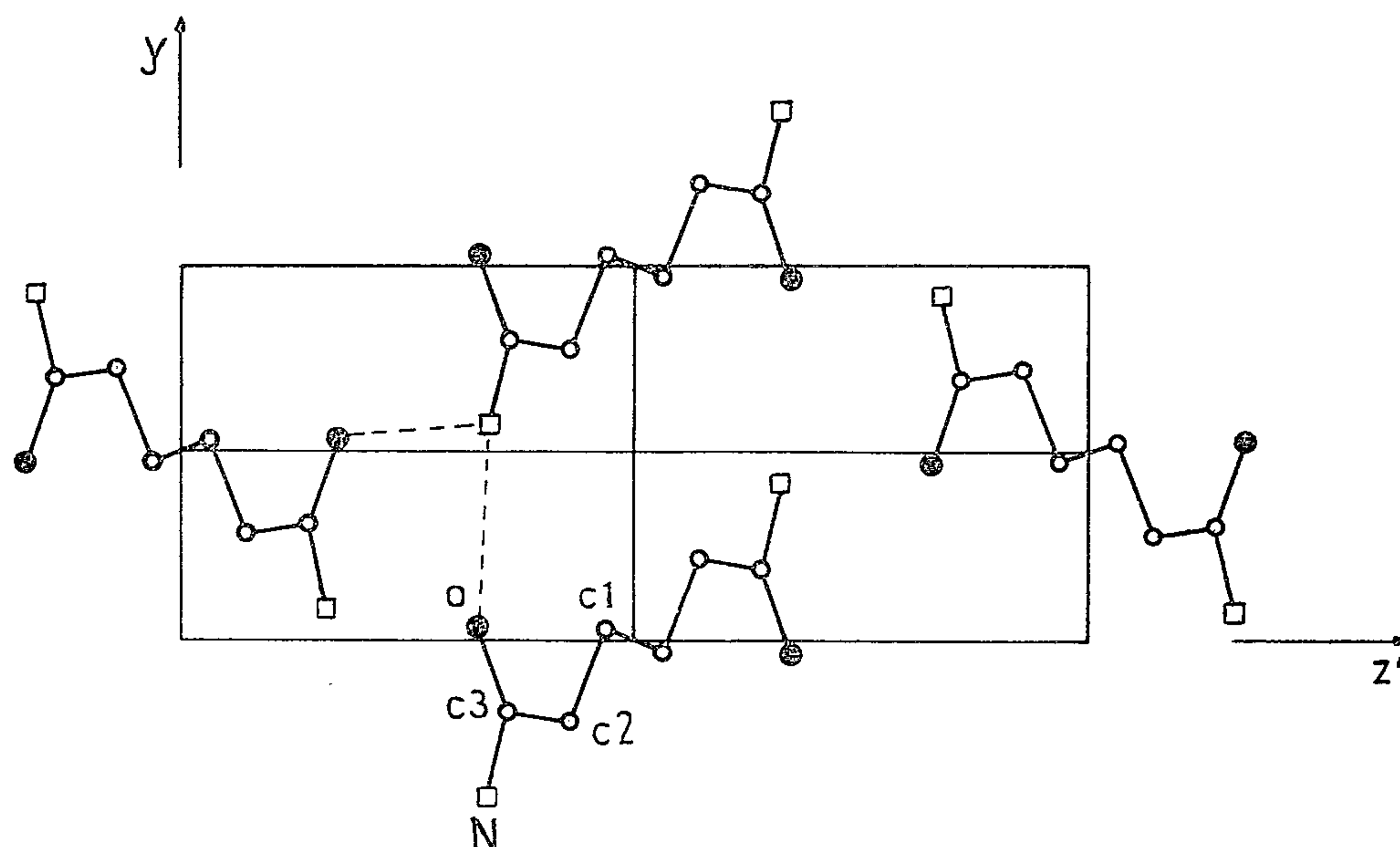


Fig. 1. — Projection de la structure suivant l'axe Ox.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong par comparaison avec une échelle d'intensités.

Structure cristalline. — Une première détermination de la structure a été déterminée à partir des projections de la fonction de Patterson suivant Ox et suivant Oy.

A l'aide des paramètres atomiques déterminés sur ces deux projections nous avons commencé le raffinement tridimensionnel.

Le coefficient d'agitation thermique moyen isotrope pour les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone est $B = 5$ Å^2. Le facteur de reliabilité pour les 461 taches observables de tout l'espace réciproque est de 0,19.

Positions des atomes :

C (1)	0,585	0,025	0,470
C (2)	0,646	—0,226	0,426
C (3)	0,804	—0,197	0,356
N	0,883	—0,417	0,331
O	0,845	0,028	0,325

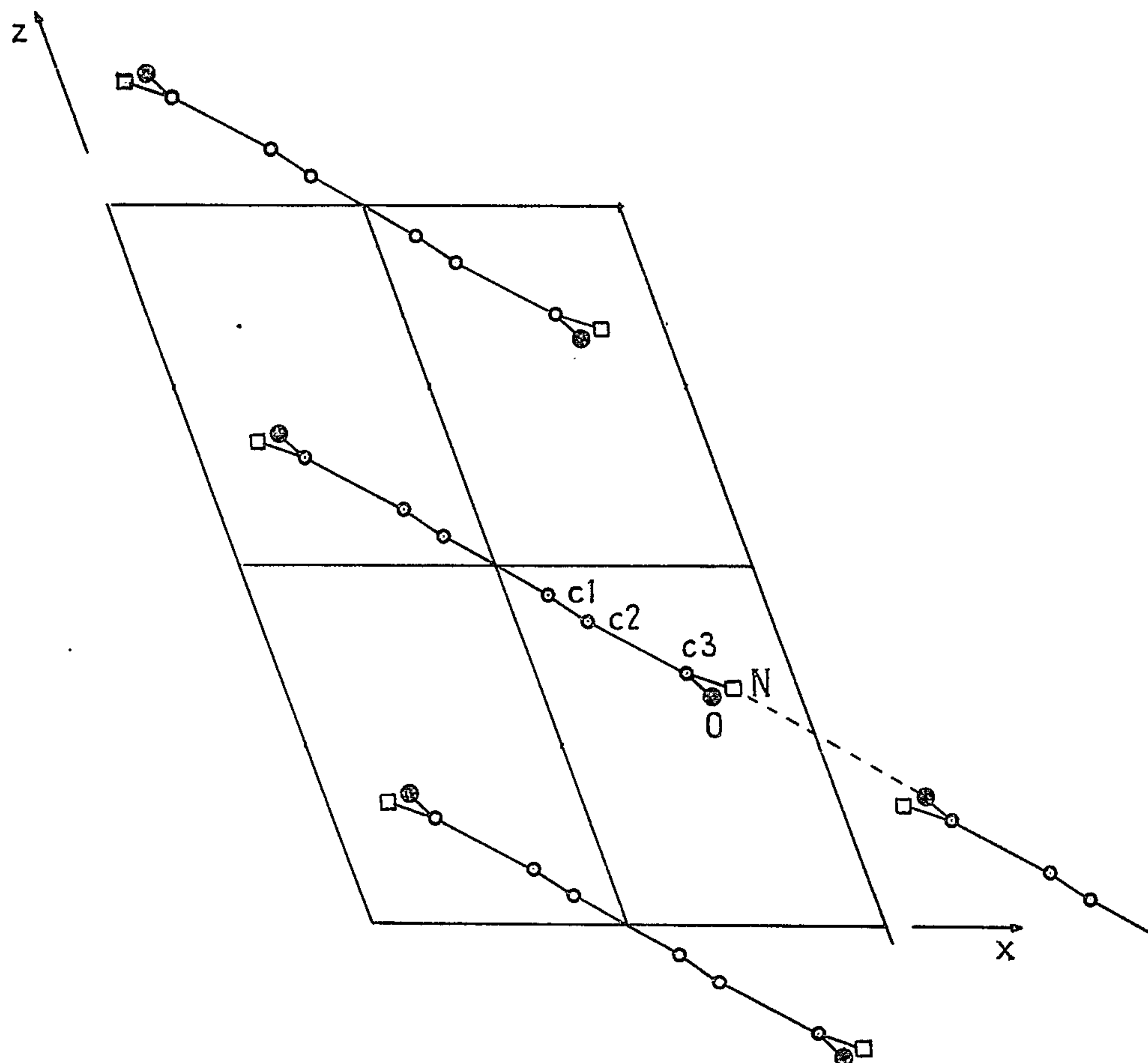


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe O*y*.

L'affinement tridimensionnel de cette structure se poursuit actuellement afin de localiser les atomes d'hydrogène et de préciser les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de ces différents atomes.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. Hospital et J. Housty, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2643.
(2) M. Hospital et J. Housty, *Acta Cryst.*, 1965 (sous presse).
(3) M. Hospital et J. Housty, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5041.

(*Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution de la spectrométrie de masse à l'étude des composés organiques solides provenant de combustions anormales.* Note (*) de MM. **Marcel Maman**, **Marcel Chaigneau**, **Georges Valdener**, **Christian Hertz** et **Lucien Giry**, présentée par M. René Fabre.

En utilisant la source à solide d'un spectromètre de masse dans des conditions particulièrement favorables, il a été possible d'identifier des substances à poids moléculaires élevés, compris entre 150 et 600, à partir de dépôts ayant pour origine des combustions anormales.

Si la combustion des hydrocarbures légers se fait sans formation de dépôts solides, il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de combustions effectuées d'une manière anormale, par exemple en atmosphère appauvrie en oxygène et dans une chambre de volume restreint munie d'un dispositif d'écrasement de la flamme. Ce sont les dépôts obtenus de cette façon

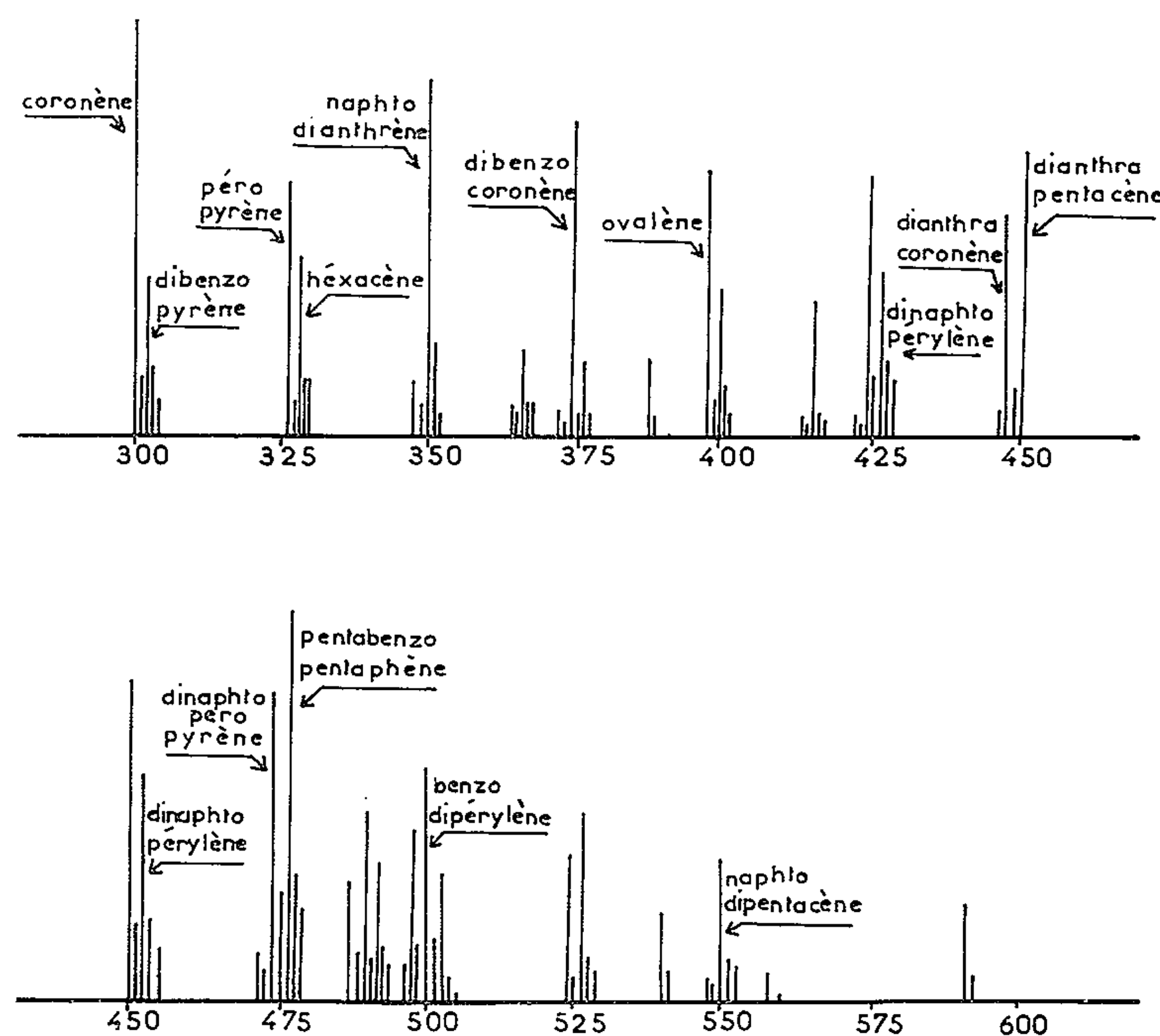


Fig. 1.

qui ont fait l'objet de cette étude. Afin d'enrichir l'échantillon en constituants volatilisables, les essais ont été conduits à partir du résidu obtenu par évaporation d'un extrait acétonique de ce dépôt.

Mode opératoire. — Nous avons utilisé un spectromètre de masse ATLAS-CH 4 muni de deux dispositifs d'introduction : 1° une ligne d'introduction de gaz qui a été rapidement abandonnée car elle ne permettait pas de vaporiser des substances dont le point d'ébullition dépassait 400°C; 2° une source à creuset dans laquelle les composés sont

volatilisés au voisinage même du faisceau d'électrons à la température désirée, le chauffage pouvant être réglé entre 30 et 400°C. Dans le but d'élever la zone des masses décelables, nous avons employé un multiplicateur entre les masses 460 et 600.

Les conditions d'utilisation de l'appareil étaient les suivantes : pression dans la source d'ions : 5.10^{-7} à 10^{-6} mm de mercure (selon la température du creuset); énergie de bombardement des molécules : 70 eV; tension d'accélération des ions : 2 kV (abaissée à 1,75 kV pour la partie du spectre supérieure à m/e 460); pouvoir séparateur : 800 (fentes : 0,03/0,1 mm); gain du multiplicateur : 100.

Résultats obtenus. — Les spectres de masse obtenus sont très complexes en raison du grand nombre de produits présents dans le mélange initial. Ils sont schématisés sur la figure 1 dans laquelle nous n'avons pas fait apparaître la gamme de masses comprises entre 12 et 300, cette zone correspondant à des corps qui ont déjà été identifiés et dosés par d'autres méthodes dans les suies provenant de combustions classiques de combustibles divers [1].

L'examen de ces spectres de masse montre que l'on se trouve uniquement en présence d'hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés. Leur identification est facilitée si l'on tient compte des considérations suivantes. Le spectre de masse de ces familles d'hydrocarbures purs est en général simple et le schéma de fragmentation est indiqué ci-dessous (tableau I), abstraction faite des pics isotopiques. Le pic de l'ion moléculaire est toujours très intense :

TABLEAU I.

Origine du spectre.	Produit.	M/e.	M—1.	M—2.	M—3.	M—4.	M/2e.	M/3e.
ATLAS-CH4 [2].....	Anthracène	178	9,0	17,0	2,8	1,6	14,9	0,3
ATLAS-CH4.......	Pyrène	202	4,8	19,3	4,2	2,7	21,9	0,6
API-1019 [2]........	Chrysène	228	7,0	22	3,1	4,6	15,7	1,2
API-1020..........	2.3-benzopyrène	252	4,9	16,2	2,2	3,7	15,3	0,8
API-1017..........	Dibenzoanthracène	278	4,6	16,1	1,8	4,9	24,0	1,0
ATLAS-CH4.......	Benzocoronène	350	5,6	16,7	2,4	4,8	28,6	-

En attribuant la valeur 100 à l'amplitude du pic moléculaire, leur schéma de fragmentation est en général le suivant : $M/e - 1 = 5$ à 9; $M/e - 2 = 16$ à 22; $M/e - 3 = 2$ à 4; $M/2e = 15$ à 30 et $M/3e = 0{,}3$ à 1,2.

D'autre part, en abaissant l'énergie des électrons ionisant à 10 eV, seuls apparaissent les groupes des pics moléculaires et isotopiques ainsi que les pics d'ions doublement chargés. Enfin, les rapports $M + 1/M$ et $M + 2/M$ rendent possibles, grâce aux tables de Beynon [3], la détermination de la formule brute de l'ion correspondant au pic étudié. Dans certains cas, ces rapports, et principalement le second, se révèlent aberrants, ce qui est l'indice de la présence d'un autre ion moléculaire de masse $M + 2$.

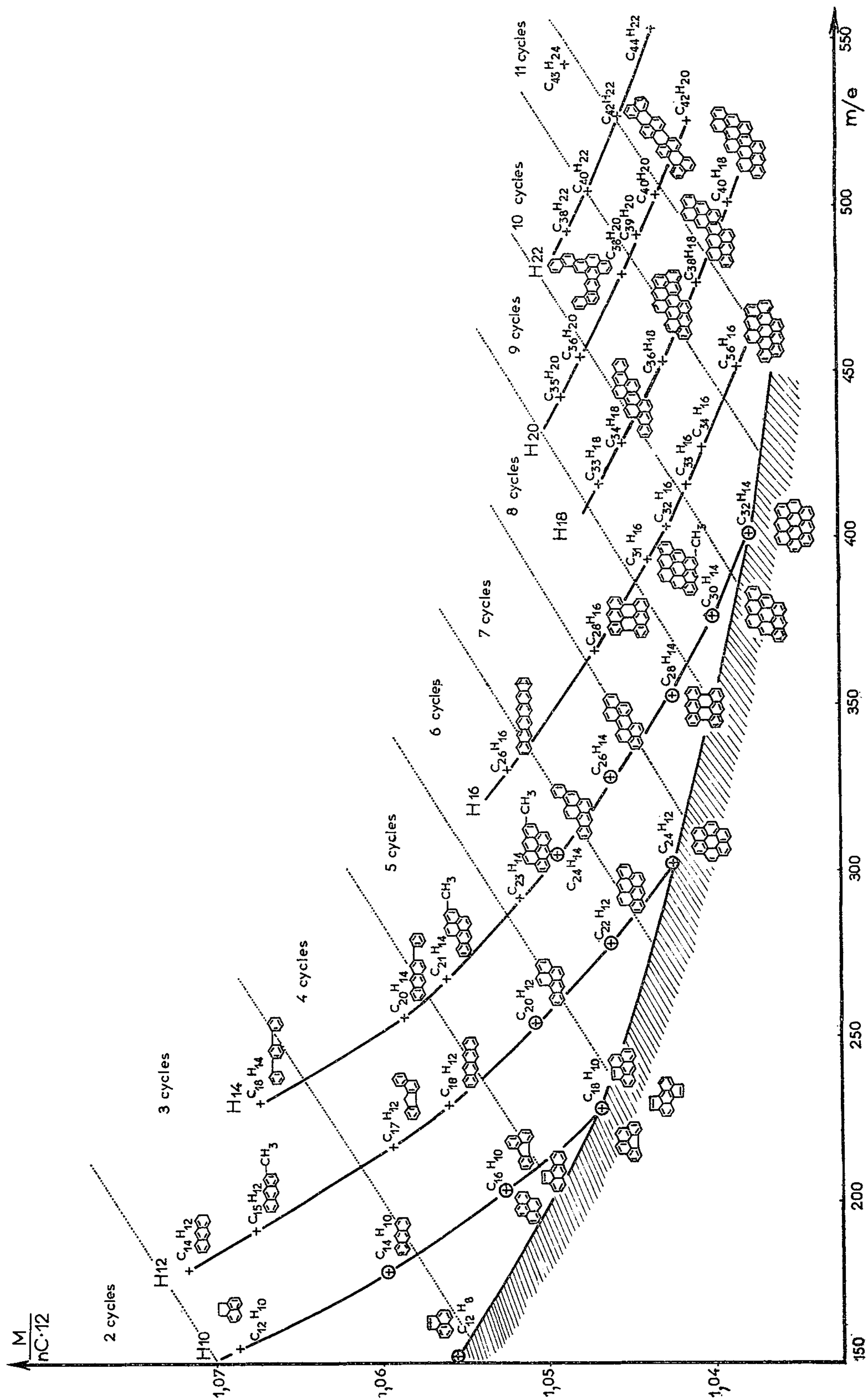

M/nC·12
m/e
1,07
1,06
1,05
1,04
150
200
250
300
350
400
450
500
550
2 cycles
3 cycles
4 cycles
5 cycles
6 cycles
7 cycles
8 cycles
9 cycles
10 cycles
11 cycles
H10
H12
H14
H16
H18
H20
H22

Fig. 2.

Classement des résultats. — Nous avons cherché à ordonner les résultats obtenus sous forme d'un diagramme (*fig.* 2) dont les coordonnées sont :

— en abscisse : le rapport m/e des pics d'ions moléculaires;

— en ordonnées : le rapport $M/nC \times 12$ où M est la masse moléculaire et $nC \times 12$ la masse en carbone de la molécule m/e. Ce rapport est l'expression d'un état de condensation de la molécule d'hydrocarbure. Ainsi, plus une molécule de masse déterminée est condensée, plus l'indice est faible, la limite étant le carbone.

D'autre part, des hyperboles réunissent les points correspondant aux molécules ayant le même nombre d'atomes d'hydrogène, et nous avons fait apparaître les zones où se situent les molécules à même nombre de cycles.

Conclusion. — De l'examen des résultats rassemblés ci-dessus, les remarques suivantes peuvent être faites :

1. Il n'y a pas de constituant de masse impaire.

2. Les constituants qui sont en concentration importante (pics de grande amplitude) se situent dans une zone de condensation élevée et pratiquement maximale (croix cerclées sur la figure 2).

3. Au-dessous de la limite inférieure de cette zone (figurée en hachures), aucune molécule n'est décelée bien que le calcul théorique laisse soupçonner des structures chimiques encore plus condensées.

4. On note la présence de quelques dérivés méthylés mais leurs pics sont de faible intensité.

5. Il n'existe pas d'indice de fonctions oxygénées ou azotées, ni d'hétérocycles.

6. Si, dans la plupart des cas, on peut attribuer plusieurs structures développées à une même formule brute, certains pics sont identifiés sans ambiguïté tels que le coronène, le dibenzocoronène, l'ovalène, etc.

7. On note d'ailleurs une élévation régulière de la complexité des produits avec la masse, par addition de cycles aux structures les plus simples. On passe ainsi du pérylène (m/e 252) au benzo-6.7 pérylène (m/e 276), au coronène (m/e 300), au benzo-3.4 coronène (m/e 326), au dibenzo-1.12-6.7 coronène (m/e 350), etc. [4].

8. Il n'y a pas de pics caractéristiques du groupement $-CH_2-$, donc absence de : fluorène, phénalène, et homologues supérieurs.

(*) Séance du 24 mai 1965.

[1] A. J. Lindsey, *Anal. Chim. Acta*, 20, 1959, p. 175-181 et 21, p. 101-104.

[2] *Catalogue A. P. I.*, Project 44.

[3] J. H. Beynon, *Mass Spectrometry*, Elsevier, 1960.

[4] Nomenclature de la Commission de Nomenclature de 1957 et du *Ring Index*.

(*Laboratoire des Gaz du Centre National de la Recherche Scientifique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris et Gaz de France, Direction des Études et Techniques nouvelles, Centre C-1, S. A. M.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction entre l'anhydride nitrique et l'ammoniac à basse température. Caractérisation de la nitramide.* Note (*) de MM. **Pierre Vast** et **Joseph Heubel**, transmise par M. Georges Champetier.

En modérant la réaction par un dispositif expérimental approprié, les auteurs caractérisent la nitramide dans les produits et l'extraient, montrant ainsi que la réaction a lieu suivant le schéma $N_2O_5 + 2NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 + NO_2NH_2$. Le rendement d'extraction, de l'ordre de 25-30 % peut être amélioré et la méthode pourrait être envisagée comme préparation de la nitramide.

La structure de N_2O_5 solide et la dissociation de NH_3 liquide conduisent naturellement à envisager la réaction de N_2O_5 sur NH_3 à basse température suivant



$$N_2O_5 + 2NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 + NO_2NH_2.$$

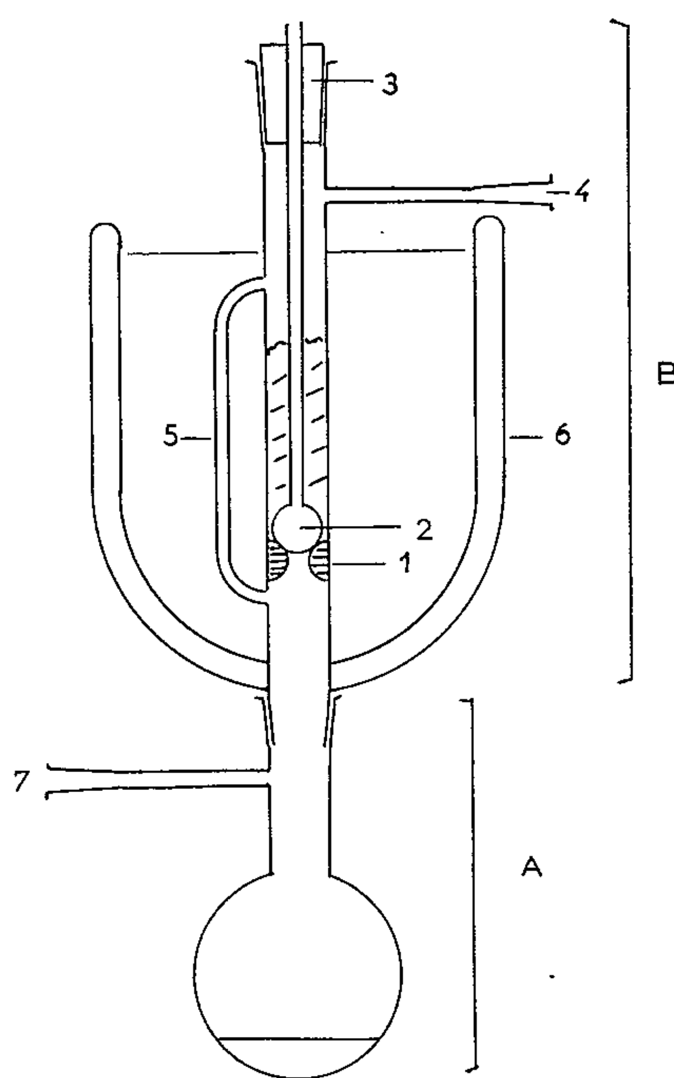


Fig. 1.

C. Canis avait envisagé ce schéma réactionnel et indiqué que si la caractérisation du nitrate d'ammonium était facile, il était indispensable de modérer la réaction pour pouvoir détecter la nitramide. Les divers dispositifs expérimentaux réalisés n'ont cependant jamais permis à l'auteur d'identifier la nitramide sans ambiguïté, bien que le bilan réactionnel s'accordât avec sa formation transitoire [1].

Nous avons pour notre part pu réaliser un montage qui nous a permis non seulement d'en obtenir suffisamment pour la caractériser par potentiométrie, ce qui était notre but immédiat, mais d'en extraire des quantités allant jusqu'à 5 g avec un rendement de l'ordre de 25-30 % par rapport à N_2O_5. Nous pensons pouvoir améliorer ce rendement, et bien que nous ayons en vue une préparation minérale plus commode de la nitramide, il semble possible de perfectionner la méthode actuelle qui est nettement plus simple que la préparation classique et qui pourrait donner un meilleur rendement.

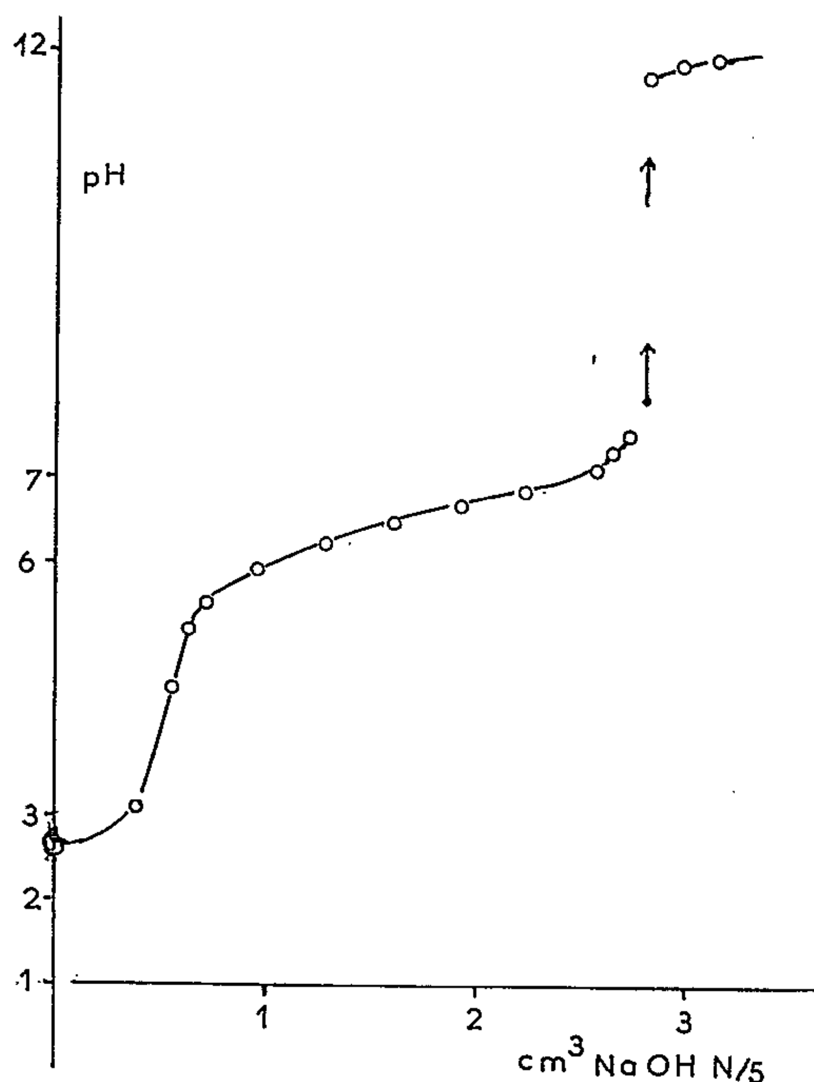


Fig. 2.

Le point essentiel de la méthode réside dans l'introduction de petites fractions de N_2O_5 refroidies à — 196° dans de l'ammoniac partiellement cristallisé. Le montage utilisé a donc un rôle capital. Il est représenté par la figure 1.

Le dispositif d'introduction de N_2O_5 (B) ajusté par un rodage sur un ballon A de 250 cm³ comprend un tube avec butée annulaire (1), un obturateur sphérique (2) ajusté et maintenu par une tige de verre traversant à frottement doux un bouchon rodé en téflon (3). Une tubulure latérale (4) permet une entrée de gaz sec qu'un by-pass (5) permet d'écouler vers le ballon, évitant les surpressions. L'ensemble est entouré par un vase d'Arsonval (6). Le gaz vecteur est évacué en (7).

On condense un excès d'ammoniac dans le ballon A muni d'une agitation magnétique et placé dans un mélange réfrigérant. On adapte B et fait passer de l'azote sec de 4 en 7. Puis on introduit de l'azote liquide dans

le vase (6) et verse rapidement N_2O_5 (20-40 g), l'obturateur étant en place. Après équilibre de température, — 196° en B, — 78° en A on introduit par petites fractions N_2O_5 (200-300 mg). L'opération dure 15 à 30 mn.

Si l'ammoniac est soumis à une purification classique : dessiccation-distillation fractionnée, il est nécessaire d'avoir de l'anhydride nitrique très pur ne serait-ce que pour l'avoir sous forme de cristaux friables. Sa préparation décrite en (2) a subi quelques perfectionnements de détail qui permettent un rendement horaire d'une vingtaine de grammes de produit pur.

D'autre part on le balaye avant utilisation par un courant d'ozone pour éliminer les traces de N_2O_4 qui peuvent se former. De fait la réaction semble moins violente avec un produit traité à l'ozone. C'est un point qu'il nous reste à confirmer et à éclaircir et qui serait en accord avec ce qu'on sait de la réaction $N_2O_4 + NH_3$ liquide (3).

Lorsque l'addition de N_2O_5 est terminée on élimine le plus possible d'ammoniac sous pression réduite en élevant progressivement la température jusqu'à — 40°.

Le résidu pâteux est introduit par fractions dans un bécher contenant de l'air liquide et broyé grossièrement avec un agitateur. Les grains sont introduits par petites quantités dans une solution d'acide nitrique dont la température est maintenue au voisinage de 0° et dont le pH est voisin de 2. Ce pH est ajusté constamment de façon à ne pas dépasser 3.

On extrait à l'éther comme dans la méthode classique de Thiele et Lachmann améliorée par Marlies et La Mer (4) et l'on précipite à l'éther de pétrole ou à l'isopentane. Les courbes potentiométriques en cours d'extraction et celles du produit fini (pK_A 6,6 et évolution rapide du pH vers les valeurs élevées dès qu'on atteint pH 7,5) (*fig.* 2), la décomposition très rapide avec dégagement gazeux en milieu alcalin caractérisent la nitramide sans ambiguïté. De plus, l'aspect du solide, sa solubilité dans l'éther, son insolubilité dans l'isopentane, sa décomposition thermique se terminant vers 90° en déflagration sans laisser de résidu, la mise en évidence de H_2O et N_2O dans les produits de décomposition confirment cette caractérisation.

(*) Séance du 24 mai 1965.
(1) C. Canis, *Thèse*, Lille, 1963 et *Revue de Chimie minérale*, 1, 1964, p. 521.
(2) J. Heubel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3268.
(3) Besson et Rosset, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 633.
(4) *Inorganic Synthèses*, 1, 1939, p. 68.

(*Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates du sulfate d'uranyle.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Leroy**, **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Les hydrates du sulfate d'uranyle sont classés en deux séries A et B comprenant respectivement ceux à 4, 3 et 1 H_2O pour la série A et ceux à 3,5, 3 et 1 H_2O pour la série B. Chaque hydrate est caractérisé par son domaine de stabilité, sa tension de vapeur et son spectre de diffraction X.

Le sulfate d'uranyle est préparé par chauffage vers 50°C d'une solution 4 N d'acide sulfurique contenant du trioxyde d'uranium pulvérisé, en proportions stœchiométriques. Après disparition du trioxyde nous avons opéré la cristallisation suivant deux modes différents : dans le premier, la solution est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, le tétrahydrate $UO_2SO_4, 4H_2O$ non encore signalé, cristallise au bout de deux à trois jours. Dans le second, la concentration est moins poussée et la solution est abandonnée à l'air sec. Il se dépose l'hémiheptahydrate $2UO_2SO_4, 7H_2O$ non encore signalé.

La déshydratation de ces deux sels a été suivie simultanément par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle (A. T. D.), les résultats sont confirmés par des mesures de tension de vapeur, de réhydratation et par examen radiocristallographique : les différences observées ont permis de classer ces deux sels chacun en tête d'une série, que nous appellerons A pour $UO_2SO_4, 4H_2O$ et B pour $2UO_2SO_4, 7H_2O$.

Filiation dans la série A. — Les courbes thermopondérale et d'A. T. D. de décomposition du tétrahydrate A sont tracées pour une montée linéaire de 50°/h sous un courant d'azote sec et désoxygéné (*fig.* 1). Une étude sur la stabilité du tétrahydrate a montré qu'il évoluait par perte d'eau à l'air ambiant dès la température ordinaire. Le phénomène se retrouve en thermogravimétrie (courbe 1), le palier AB correspondant à UO_2SO_4, $4H_2O$, A n'étant pas une horizontale parfaite. A partir de 60°C, il y a dégradation et la courbe présente deux paliers très nets : l'un CD de 80 à 120°C, l'autre FG au-delà de 330°C, qui correspondent respectivement au trihydrate A et au sel anhydre. L'examen cristallographique donne pour ces deux corps des clichés de poudre identiques à ceux indiqués par Traill [1] pour $UO_2SO_4, 3H_2O$ et Notz [2] pour UO_2SO_4. Le point anguleux E révèle l'existence du monohydrate A, cependant il est difficile d'en obtenir par trempe un cliché de diffraction X, celui-ci n'a pu être obtenu convenablement que par réhydratation contrôlée du sel anhydre. Sur la courbe 2 d'A. T. D. les trois phénomènes endothermiques confirment ces résultats.

Dans le but d'approcher les conditions d'équilibres, les seules valables à notre avis, des mesures de tension de vapeur d'eau ont été effectuées.

A la température de 25°C, les tensions sont respectivement de 17, 7 et 0,2 mm de mercure pour UO_2SO_4, $4H_2O$, A et UO_2SO_4, $3H_2O$, A.

Série A.						Série B.					
$UO_2SO_4, 4H_2O$.		$UO_2SO_4, 3H_2O$.		$UO_2SO_4, 1H_2O$.		$2UO_2SO_4, 7H_2O$.		$UO_2SO_4, 3H_2O$.		$UO_2SO_4, 1H_2O$.	
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
10.98	10	6,82	75	6,61	40	8.45	85	8.14	75	7,74	20
7.89	80	5.71	45	6,22	30	8.00	15	7.69	25	7,32	30
6.61	15	5.58	70	5.08	90	6.53	45	6,01	55	7.11	5
5,90	100	5.21	25	4,84	15	5,92	5	5.47	100	6,92	15
5.04	50	5.13	20	4.11	100	5,64	70	5.33	75	6,03	10
4.97	55	5.02	100	3.29	95	5.47	100	5.17	10	5.72	30
4.86	100	4.92	65	3.19	10	5.29	65	4.44	5	5,54	10
4.55	20	4,80	45	3,09	25	4.91	5	4.21	5	5.42	20
4.30	25	4.73	55	3.06	5	4,24	20	4,03	75	5.13	95
4.06	5	4.35	70	2,818	30	4.17	40	3.90	60	4,75	35
3.90	5	4.11	30	2.761	55	4.02	55	3,85	65	4,62	100
3.73	55	3.98	80	2.695	25	3.92	85	3.80	65	4,49	10
3.56	45	3,68	15	2,671	50	3.79	55	3.74	50	4,23	20
3.43	50	3.56	30	2.632	20	3,65	30	3.47	5	4.11	40
3.40	30	3.49	50	2.532	35	3.37	10	3,36	50	3.89	45
3.27	45	3.42	70	2.411	25	3,16	5	3,28	5	3.49	5
3.15	5	3.33	85	2.278	15	2,986	20	3.11	5	3.40	20
3.14	5	3.22	30	2.213	15	2,846	50	3.00	35	3.37	10
3.09	5	3.03	20	2.185	10	2,803	20	2.864	5	3,22	25
3.05	10	2.995	25	2.051	25	2.764	40	2.795	35	3.18	25
3.01	35	2,936	35	1.957	25	2.747	40	2.740	50	2,941	35
3.00	15	2,806	35	1.914	10	2.660	20	2.713	20	2,854	45
2.928	10	2,755	45	1,883	10	2.614	20	2,682	10	2,793	15
2.902	5	2.581	25	1.872	10	2.513	20	2,624	35	2,712	5
2,824	20	2.498	45	1.857	35	2.488	30	2.566	20	2.653	10
2.790	25	2.400	5	1,826•	30	2.443	20	2.476	15	2,571	10
2.729	25	2.321	40	1.757	5	2.413	15	2.420	40	2,510	5
2,704	25	2.249	10	1.718	5	2,304	15	2,331	20	2,460	5
2.666	5	2,227	35	1.707	5	2.285	5	2,307	15	2,384	5
2,607	30	2.200	20	1.685	5	2.211	15	2.257	25	2.355	5
2.589	45	2,131	30	1,673	5	2.185	15	2,167	10	2,276	10
2.514	5	2.065	20	1,662	5	2,147	5	2,145	5	2.230	15
2.493	10	2.044	25	1.645	10	2,104	10	2.134	15	2.205	5
2.461	10	2.002	15	1,595	5	2,088	5	2.013	5	2.091	5
2.423	10	1.936	30	1,580	5	2,039	5	1,994	20	2,053	10

Filiation dans la série B. — Afin d'établir des bases de comparaison, la déshydratation de l'hémiheptahydrate B a été suivie en respectant les conditions expérimentales de la série A. La courbe thermogravimétrique (courbe 1, *fig.* 2) présente trois paliers bien nets : BC de 50 à 80°C, DE de 120 à 150°C et FG au-delà de 280°C. Les pertes successives de 0,5, 2 et 1 mol d'eau caractérisent l'existence du trihydrate B, du monohydrate B et du

sel anhydre. La courbe d'A. T. D. (courbe 2) présente trois pics endothermiques correspondant aux trois passages indiqués. Les tensions de vapeur à 25°C sont respectivement égales à 18,6, 10,0 et 0,1 mm de mercure pour la solution saturée de sulfate d'uranyle, l'hémiheptahydrate B et le trihydrate B. Le spectre de rayons X du sel anhydre est identique à celui du sel final de la déshydratation de la série A, mais les spectres du trihydrate B et du monohydrate B sont différents de ceux du trihydrate A et du monohydrate A. Le tableau précédent rassemble d'ailleurs les différentes données cristallographiques (radiation K_{α_1} du cuivre).

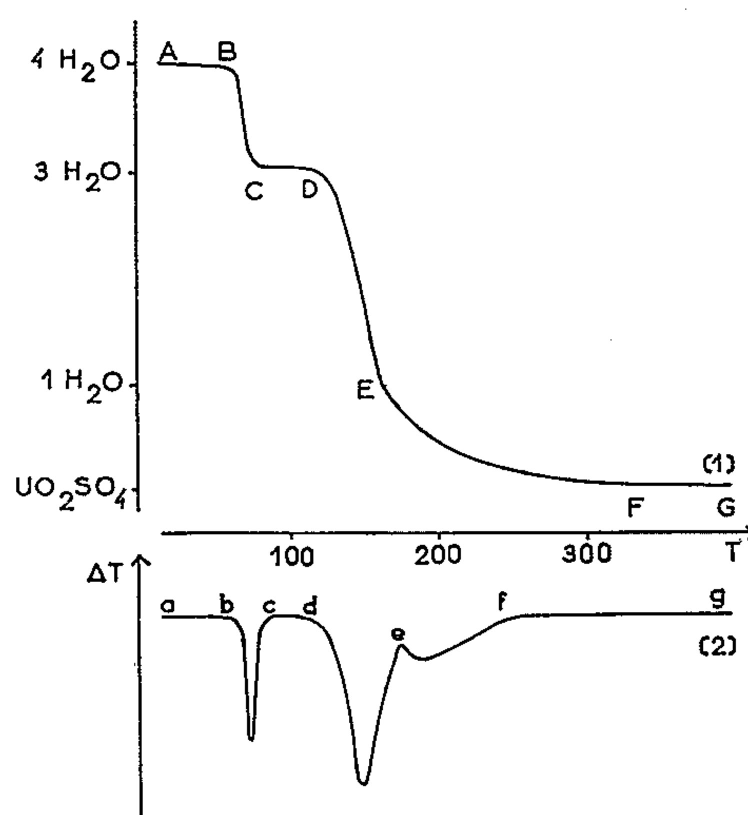


Fig. 1.

L'examen de la déshydratation est complété par celui de la réhydratation du sel anhydre. L'étude suivie à la thermobalance sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température de 20°C conduit uniquement aux hydrates de la série A, mais il faut remarquer que le tétrahydrate A ne peut s'obtenir pur. En effet, chaque grain de UO_2SO_4, $3H_2O$, A s'hydratant en surface donne UO_2SO_4, $4H_2O$, A beaucoup plus compact qui ralentit la diffusion de l'eau vers l'intérieur. Si l'expérience est poursuivie, l'eau libre peut former en surface une solution saturée de sulfate d'uranyle qui, par arrêt de la réhydratation, donne naissance à l'hémiheptahydrate de la série B.

Une étude infrarouge ne nous a pas permis de différencier les deux séries d'hydrates. Les six hydrates possèdent les deux bandes caractéristiques de l'eau à 3 et 6 μ, ce qui exclut toute possibilité d'une forme mésosulfurique pour les deux monohydrates qu'il faut donc bien écrire UO_2SO_4, $1H_2O$, A et UO_2SO_4, $1H_2O$, B. Les sels possèdent les fréquences fondamentales de l'ion sulfate; la vibration asymétrique ν_a de l'ion UO_2^{2+} est toujours comprise entre 920 et 945 cm^{-1}. La vibration symétrique ν_s de UO_2^{2+} se trouve dans le cas des hydrates entre 850 et 860 cm^{-1}, mais pour le sel anhydre elle se dédouble à 825 et 795 cm^{-1}, ce qui le caractérise (3).

Si la méthode de préparation indiquée pour l'hémiheptahydrate B conduit uniquement à ce sel, à condition de rester à température ordinaire, la cristallisation du tétrahydrate A est plus délicate : en général, sans certaines précautions les deux séries existent simultanément. L'évolution thermique d'un tel mélange fait apparaître de nombreux paliers ou points anguleux qui laissent supposer l'existence d'hydrates définis, les résultats étant reproductibles si la préparation est toujours effectuée

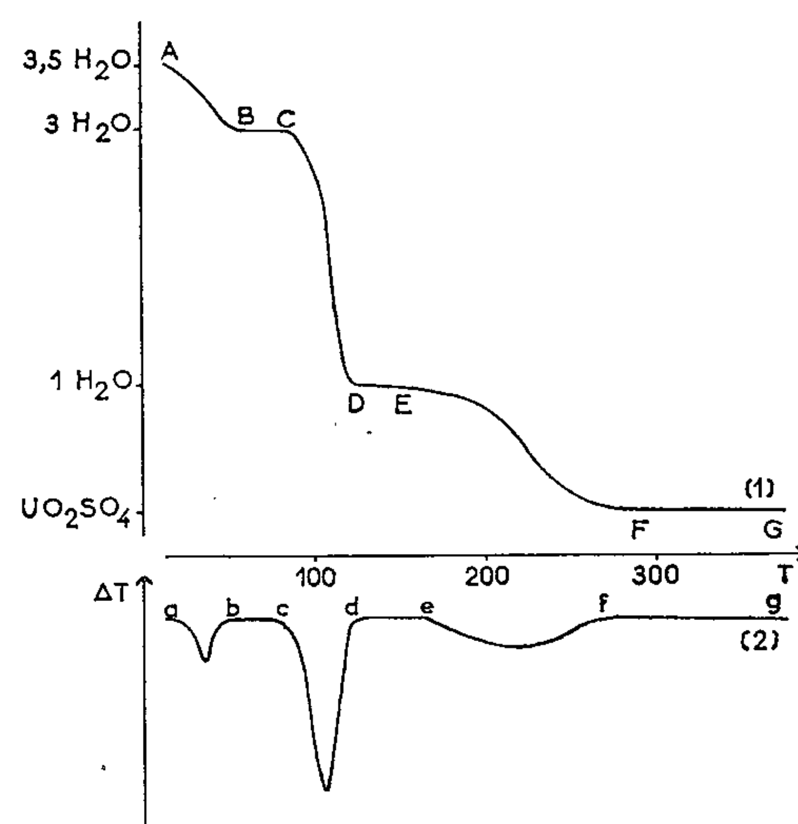


Fig. 2.

de la même manière. Ceci permet d'expliquer les divers degrés d'hydratation signalés dans la littérature.

En résumé, deux nouveaux hydrates du sulfate d'uranyle ont été isolés. Leur déshydratation fait apparaître deux séries A et B d'hydrates complètement différents, le seul point commun étant le sel anhydre.

Série A : $UO_2SO_4, 4H_2O$; $UO_2SO_4, 3H_2O$; $UO_2SO_4, 1H_2O$; UO_2SO_4.

Série B : $2UO_2SO_4, 7H_2O$; $UO_2SO_4, 3H_2O$; $UO_2SO_4, 1H_2O$; UO_2SO_4.

Aucun passage d'une série à l'autre n'est possible au cours de la déshydratation. Chaque hydrate est caractérisé par son domaine de stabilité, sa tension de vapeur et son spectre de diffraction X.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. J. Traill, *Amer Miner.*, 37, 1952, p. 394.
(2) K. J. Notz, *N. L. C. O.*, 1960, p. 814.
(3) G. Tridot, *Thèse*, Paris, 1954.

(*Chimie minérale appliquée,*
Faculté des Sciences, 104, *rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord*)

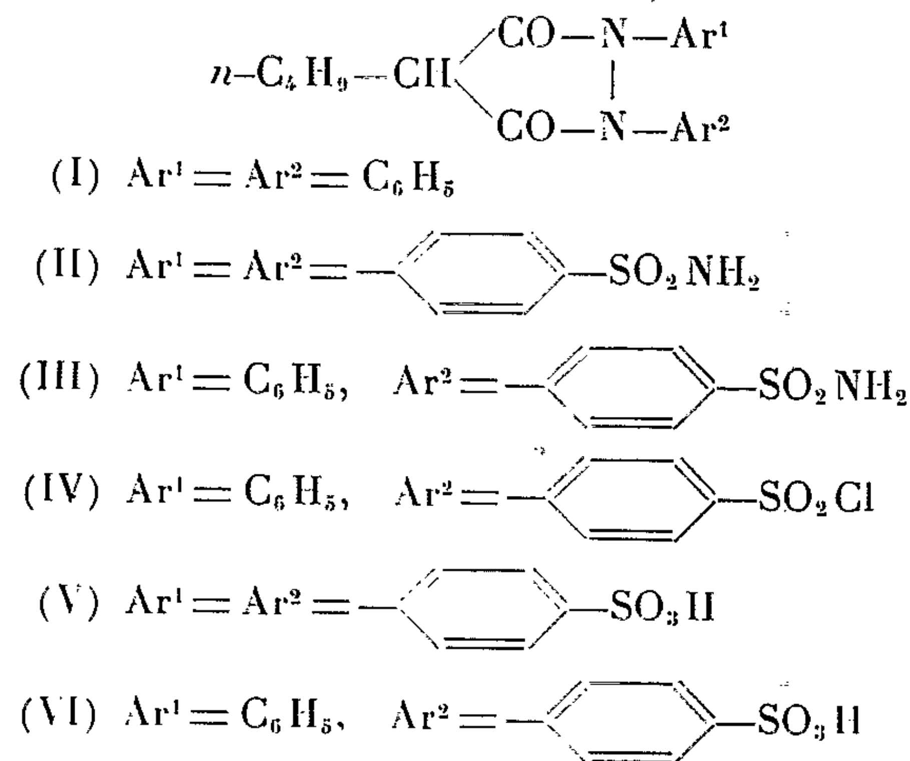
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés sulfamidés de la phénylbutazone.* Note (*) de MM. **Jacques Maillard**, **Michel Vincent** et **Vo Van-Tri**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dérivés mono- et disulfamidés [(II) et (III)] de la phénylbutazone (I) ont été obtenus à partir des hydrazo-benzènes substitués correspondants.
La chlorosulfonation de la phénylbutazone conduit à des acides sulfoniques.

Les propriétés pharmacologiques de la phénylbutazone (I) semblent être en relation étroite avec la mobilité de l'hydrogène rattaché au carbone 4. Elles sont, en effet, fortement influencées par la présence dans la chaîne alcoyl ou sur les noyaux aromatiques, de substitutions qui entraînent de faibles variations du pKa (1).

En particulier, l'introduction dans l'un des deux noyaux Ar d'un groupement attracteur d'électrons tel que NO_2, COOH, COOR, ou SO_2CH_3 [(2) à (6)] abaisse le pKa et conduit à la disparition plus ou moins complète de l'activité anti-inflammatoire. Par contre, les produits ainsi obtenus acquièrent généralement des propriétés uricosuriques marquées.

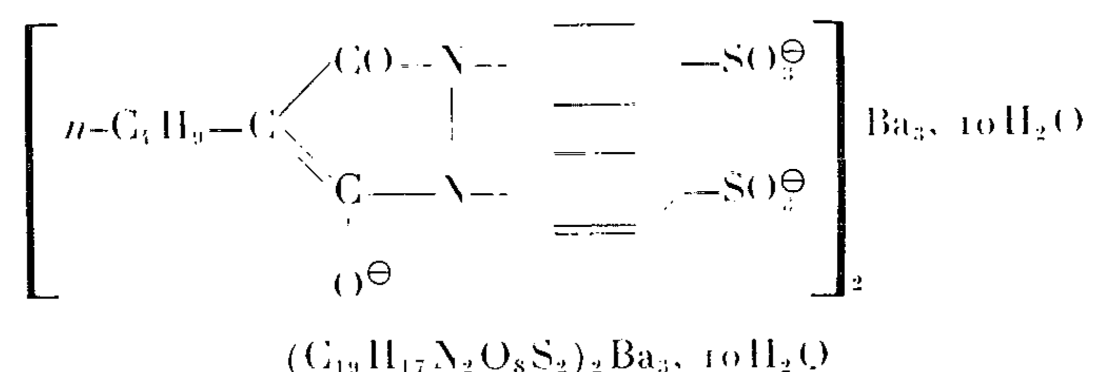
Nous avons pensé que la présence d'un ou de deux groupements SO_2NH_2 conduirait à des substances à la fois uricosuriques et diurétiques, alors que les benzothiadiazines sulfamidées diurétiques diminuent l'élimination d'acide urique (7).



1. Nous avons tout d'abord cherché à atteindre les dérivés (II) et (III) à partir de la phénylbutazone (I) traitée en solution chloroformique par la chlorhydrine sulfurique, sans dépasser la température de 15°C. Après 24 h de repos, puis hydrolyse par la quantité calculée d'eau, en refroidissant au-dessous de 10°C, nous avons obtenu par évaporation du chloroforme le sulfochlorure (IV).

$C_{19}H_{19}ClN_2O_4S$ [Cl %, calc. 8,73; tr. 8,24; N % calc. 6,90; tr. 6,60 (Dumas); P. M. acidim. après saponific. : 406,5; calc. 406,5].

Dans la phase aqueuse, débarrassée de l'acide sulfurique par traitement par la baryte, puis évaporée, nous avons isolé et recristallisé le sel de baryum ([9]), du dérivé (V)



$(C_{19}H_{17}N_2O_8S_2)_2Ba_3$, $10H_2O$

H_2O % (K. Fischer), calc. 12,0; tr. 12,1; N %, calc. 4,1; tr. 4,0 (Dumas); Ba %, calc. 27,5; tr. 27,5.

2. Les sulfamides (II) et (III) ont pu être synthétisés par condensation de 0,03 mol de dichlorure de *n*-butylmalonyle avec 0,02 mol d'hydrazobenzène mono- ou disubstitué, en suivant la technique décrite par Budziarek ([8]). Les réactions ont été effectuées en solution dans un mélange de pyridine et chloroforme anhydres, à température inférieure à 0°C. Après un repos de 1 à 3 jours à température ambiante, le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu gommeux extrait par trituration avec une solution aqueuse de pyridine. Les produits cherchés ont été finalement précipités par acidification des solutions aqueuses.

*n-butyl-*4 *bis* (*p-sulfamidophényl*)-1.2 *dioxo*-3.5 *pyrazolidine* (II) : $C_{19}H_{22}N_4O_6S_2$, H_2O, F 125-130°C (déc.); C %, calc. 47,6; tr. 48,6; H %, calc. 4,95; tr. 5,13; N %, calc. 11,65; tr. 11,40 (Dumas).

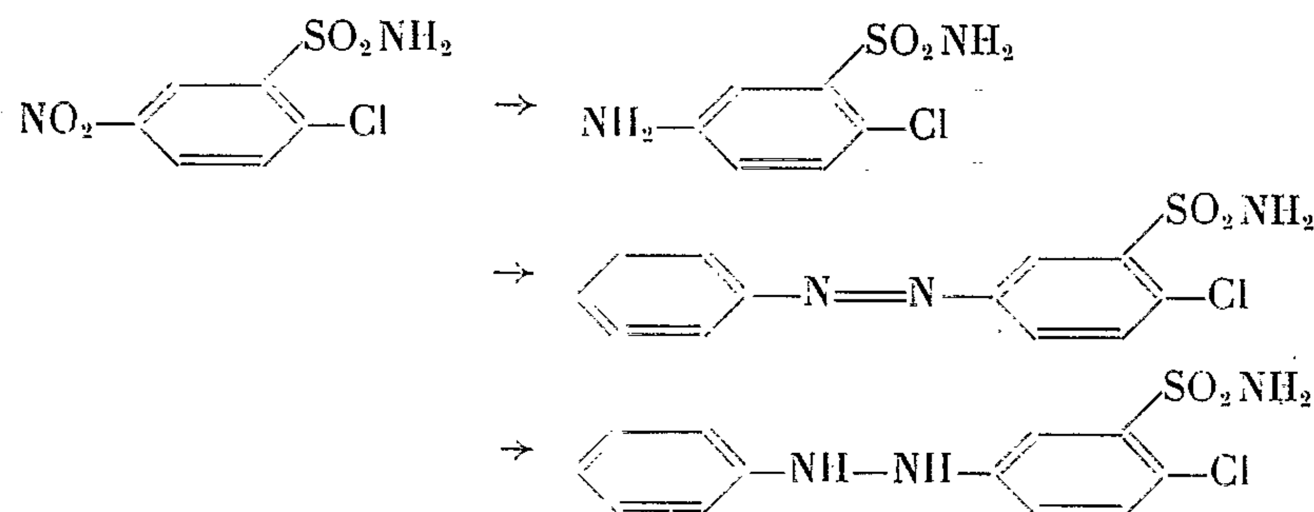
n-butyl-4 *phényl*-1 (*p-sulfamidophényl*)-2 *dioxo*-3.5 *pyrazolidine* (III) : $C_{19}H_{21}N_3O_4S$, F 145-155° (déc.); C %, calc. 58,90; tr. 59,26; H %, calc. 5,46; tr. 5,75; N %, calc. 10,85; tr. 10,57 (Dumas).

Une condensation analogue du dichlorure de *n*-butylmalonyle avec le sel de cyclohexylamine de l'acide *p*-phénylhydrazobenzène-sulfonique, nous a permis d'obtenir l'acide sulfonique (VI) correspondant au sulfochlorure (IV).

$C_{19}H_{20}N_2O_5S$, $3H_2O$, F 294-296° (déc.); H_2O % (K. Fischer), calc. 14,2; tr. 14,6; P. M. acidim. : 448 (calc. 442); sur le produit déshydraté : 383 (calc. 388).

3. Nous avons essayé de synthétiser un dérivé chloré et sulfamidé sur le même noyau ($Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 =$ [noyau benzénique portant SO_2NH_2 et —Cl]) en partant du chloro-2 phénylhydrazo-5 benzène sulfamide. Ce dernier a été préparé au moyen des réactions suivantes : réduction catalytique du chloro-2 nitro-5 benzènesulfamide, en solution dans le méthylcellosolve, condensation du produit obtenu avec le nitrosobenzène, dans l'acide acétique, à température

ambiante, enfin hydrogénation catalytique du chloro-2 phénylazo-5 benzène-sulfamide.



La réaction avec le dichlorure de *n*-butyl-malonyle nous a donné des gommes d'où nous n'avons pu extraire le produit cherché.

Les dérivés (II) et (III) sont d'ailleurs assez peu stables, et facilement hydrolysés lorsqu'on les dissout dans l'eau sous forme de dérivés sodiques.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) B. M. Bloom et G. D. Laubach, *Ann. Rev. Pharmacol.*, 2, 1962, p. 67-108.

(2) J. J. Burns, T. F. Yu, L. Berger, A. Ritterband, A. B. Gutman et B. B. Brodie, *J. Pharmacol Exptl. Ther.*, 119, 1957, p. 136.

(3) T. F. Yu, J. J. Burns, A. Ritterband, B. B. Brodie et A. B. Gutman, *J. Pharmacol. Exptl. Ther.*, 119, 1957, p. 196.

(4) T. F. Yu, J. J. Burns, P. G. Dayton, A. B. Gutman et B. B. Brodie, *J. Pharmacol. Exptl. Ther.*, 126, 1959, p. 185.

(5) E. M. Bavin, *J. Pharm. Pharmacol.*, 7, 1955, p. 1022.

(6) P. G. Dayton, L. Berger, T. F. Yu, L. E. Sicam, M. A. Landrau, A. B. Gutman et J. J. Burns, *Feder. Proc.*, 18, 1959, p. 382.

(7) K. H. Beyer et J. E. Baer, *Pharmacol Rev.*, 13, 1961, p. 517.

(8) R. Budziarek et coll., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3158.

(9) Depuis la réalisation de ce travail, nous avons pris connaissance de la publication de A. M. Khaletskii et B. L. Moldaver, *Zh. Obshch. Khim. U. R. S. S.* 34, 1964, p. 216-224, dans *Chem. Abst.*, 60, 1964, p. 12001; ces auteurs ont obtenu par sulfonation de la phénylbutazone dans l'oléum à 20 % le même acide, sous forme de sel de baryum contenant 16 molécules d'eau.

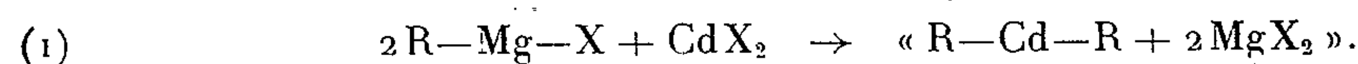
(*Laboratoires Jacques Logeais,*
71, *avenue de Clamart, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organocadmiens sur les cétones et sur les chlorures d'acides.* Note (*) de Mme **Erica Henry-Basch**, MM. **Jacques Michel** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les organocadmiens usuels sont capables de donner des additions avec les cétones simples et avec les chlorures d'acides, permettant l'obtention des alcools tertiaires beaucoup plus facilement qu'on ne le pensait jusqu'ici. Un excès de réactif (cadmien ou composé carbonylé) est toutefois nécessaire pour atteindre des rendements acceptables, qui restent cependant toujours inférieurs à ceux que donnent les magnésiens correspondants.

La facilité relative, assez inattendue, avec laquelle les cadmiens usuels réagissent sur les aldéhydes ([1]), nous a conduits à reconsidérer également la réactivité, supposée jusqu'ici négligeable, de ces cadmiens vis-à-vis des cétones simples.

Rappelons d'abord que les cadmiens usuels sont constitués par le produit brut résultant de l'action des halogénures de cadmium sur les magnésiens correspondants, en milieu éthéré, selon le bilan global



(1) $2\,R{-}Mg{-}X + CdX_2 \rightarrow \underline{\text{« } R{-}Cd{-}R + 2\,MgX_2 \text{ »}}.$

Sans préjuger de la structure réelle de ce produit brut, ni de celle des magnésiens de départ, on peut cependant penser que la différence de réactivité entre ces cadmiens et les magnésiens résulte essentiellement du remplacement des liaisons C—Mg par des liaisons C—Cd. Nous représenterons ces cadmiens schématiquement par « R—Cd/2 », tout en rappelant que l'halogénure métallique, qui les accompagne toujours, contribue à fixer leur réactivité ([1]). Remarquons aussi que le test de Gilman, à la cétone de Michler, permet un contrôle très sensible de la disparition du magnésien dans le mélange final constituant l'organocadmien usuel.

Nous avons d'abord fait réagir un certain nombre de ces réactifs sur diverses cétones simples, en milieu éthéré, dans les conditions habituelles. Après un reflux de 2 h, décomposition par H_2SO_4 dilué, extraction et séchage, les produits obtenus ont été distillés.

Dans une première série d'essais, nous avons fait réagir la diéthylcétone sur le cadmien formé à partir du bromure d'éthylmagnésium, en faisant varier seulement les proportions relatives de ces réactifs.

C_2H_5—CO—C_2H_5 (moles).	« C_2H_5—Cd/2 » (moles).	$(C_2H_5)_3C$—OH (Rdt %).
1	1	10–15
1	2	20
1	3	40
1	5	40–50
2	1	20–25
3	1	25–30
5	1	50

Dans tous les cas, on a pu isoler l'alcool tertiaire d'addition. Cependant, pour que le rendement soit convenable, par rapport à l'un des réactifs, cadmien ou cétone, il faut que l'autre soit utilisé en quantité au moins triple de la théorie. Même en portant cette quantité à cinq fois la théorie, le rendement reste d'ailleurs encore inférieur à celui auquel conduiraient les magnésiens, employés en quantité seulement théorique. Notons aussi que l'évolution des rendements est sensiblement parallèle, selon qu'on utilise un excès de cétone ou de cadmien. Bien que ces résultats n'aient pas la valeur de véritables déterminations cinétiques, mais ayant été établis dans des conditions identiques de température et de concentration, ils laissent cependant pressentir un ordre partiel comparable pour les deux réactifs.

Utilisant ensuite systématiquement trois équivalents de cadmien pour un de cétone, nous avons déterminé les rendements en alcool tertiaire pour divers de ces composés, obtenant des résultats pratiquement très comparables.

Rendements en alcool tertiaire (%).

	Cadmien.		
Cétone.	« C_2H_5—Cd/2 ».	« C_4H_9—Cd/2 ».	« C_6H_5—Cd/2 ».
CH_3—CO—CH_3	40	35	25
CH_3—CO—C_2H_5	40	40	40
C_2H_5—CO—C_2H_5	40	40	40
CH_3—CO—C_6H_5	–	40	–
C_6H_5—CO—C_6H_5	–	40	–

Si les cadmiens usuels avaient été considérés jusqu'ici comme sans action sur les cétones simples, c'est sans doute en raison de la nécessité d'utiliser un excès notable de réactif, et aussi parce qu'aucune étude systématique ne paraît avoir été tentée jusqu'ici dans ce sens.

Il semble plus étonnant, par contre, qu'on n'ait pas signalé semble-t-il, la formation d'alcools tertiaires, au cours de très nombreuses réactions effectuées jusqu'ici sur les chlorures d'acides, et qu'on applique couramment à la préparation des cétones, stade auquel paraît donc se limiter la réaction. Ceci paraissant contraire aux résultats précédents, nous avons examiné les possibilités réactionnelles d'un cadmien usuel, employé en proportions croissantes vis-à-vis du chlorure de propionyle.

C_2H_5—CO—Cl (moles).	« C_2H_5—Cd/2 » (moles).	$(C_2H_5)_3C$—OH (Rdt %).
1	1	0
1	2	5-10
1	3	25
1	4	40

On voit que dès que le cadmien est employé en quantité suffisante pour dépasser le stade cétone, l'excès de réactif permet de retrouver des rendements, en alcool tertiaire d'addition sur cette cétone, tout à fait comparables à ceux obtenus précédemment, en partant directement des cétones.

La réactivité des cadmiens, si elle est nettement supérieure à ce qu'on admettait jusqu'ici, peut donc toujours être considérée comme très inférieure à celle des magnésiens.

En particulier, le rendement nul en alcool tertiaire d'addition, dans le cas des chlorures d'acides, et sans aucune précaution opératoire, tant qu'on n'utilise qu'un équivalent de cadmien, met en évidence la différence essentielle avec les magnésiens. Il explique qu'on n'ait pas encore signalé, à notre connaissance, la possibilité de poursuivre la réaction au-delà du stade cétone. Ici encore, un large excès de réactif est indispensable, contrairement au cas des magnésiens, pour pouvoir déceler la présence d'alcool tertiaire dans la réaction, ce qui permet la très facile utilisation des cadmiens à l'obtention des cétones.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3694.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la dipérimidine*-2.2′. Note de MM. **Léon Denivelle** et **Karam Chand Singhal**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de l'acide oxalique et de l'oxalate d'éthyle avec le diamino-1.8 naphtalène conduit à la dipérimidine-2.2′ rouge et à un composé vert qui a été considéré comme son isomère; il s'agit, en fait, de la monopérimidine. Description d'un nouveau mode de préparation de la dipérimidine-2.2′ et étude de sa réactivité.

Sachs [1] a désigné sous le nom de dipérimidine-2.2′ (A) un composé qu'il obtient, avec un rendement de l'ordre de 10 %, par chauffage à 140-150° de quantités équimoléculaires de diamino-1.8 naphtalène avec l'ester éthylique de l'acide périmidyl-2 carboxylique; cette dipérimidine, de couleur rouge, fond au-dessus de 320°.

Elle a été préparée plus récemment par W. Ried et J. Patschorke [2], par condensation directe à 220° de diamino-1.8 naphtalène avec l'acide oxalique ou avec l'oxalate d'éthyle. Le rendement ne dépasse pas 31 % et il se forme concuremment un produit vert de même composition centésimale, fondant à 221°, que les auteurs considèrent comme un isomère de la dipérimidine.

Au cours d'un travail sur les périnones, nous avons été amenés à préparer la dipérimidine-2.2′ et à utiliser tout d'abord les méthodes de préparation précédentes. Nous avons constaté que la seconde conduit effectivement, à côté de la dipérimidine-2.2′, à un produit vert dont nous avons repris l'étude.

Il nous est apparu qu'en fait ce produit n'est pas une dipérimidine mais que c'est la monopérimidine, composé dont la synthèse la plus simple consiste à faire agir l'acide formique sur le diamino-1.8 naphtalène. Elle prend naissance à côté de la dipérimidine dans la réaction précitée, par suite de la décarboxylation de l'acide périmidyl-2 carboxylique ou de son ester, formé intermédiairement.

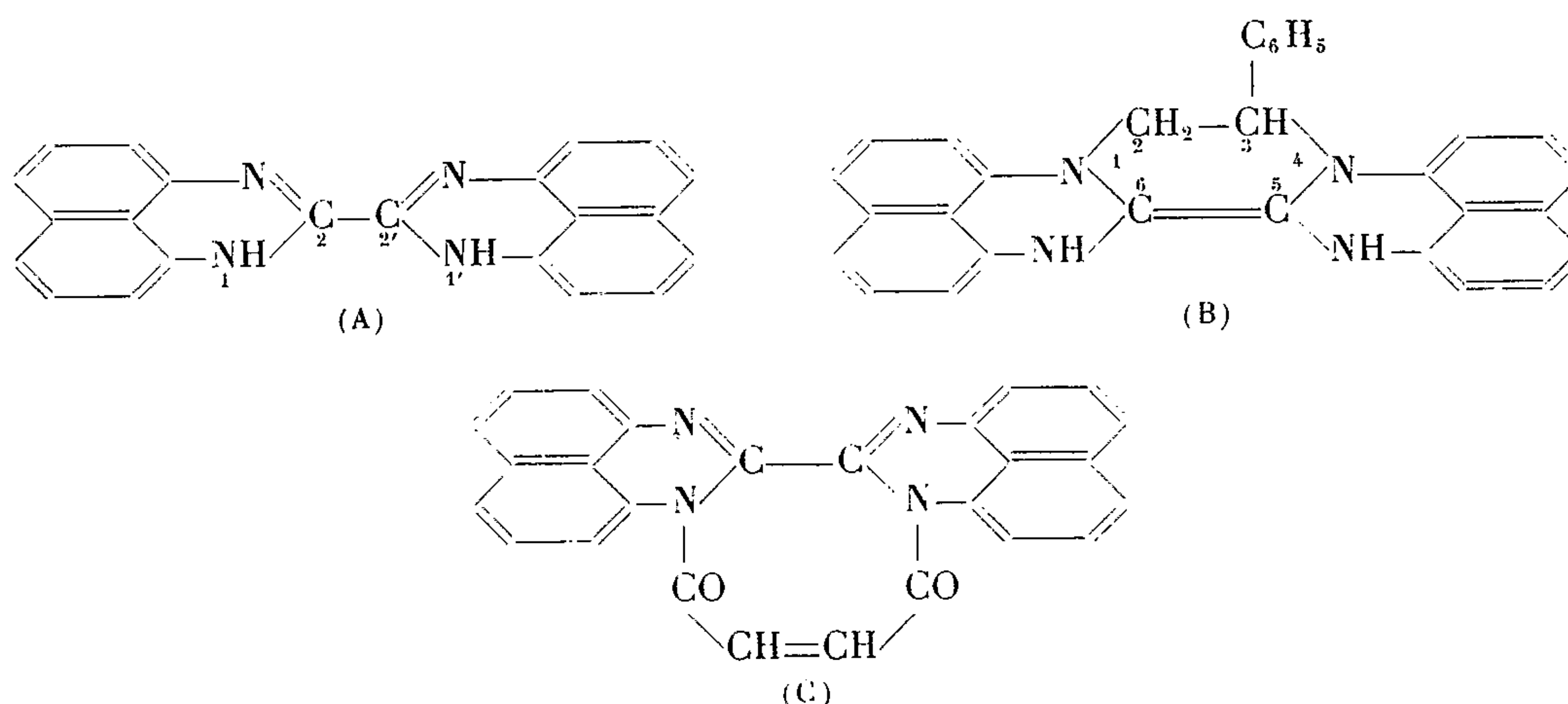
Nous avons préparé la dipérimidine-2.2′ exempte de tout produit secondaire et avec des rendements de l'ordre de 90-95 %, par traitement à l'ammoniaque de son dichlorhydrate qui se forme lors de l'action de chlorure d'oxalyle en excès sur le diaminonaphtalène, en solution benzénique à 60°.

La même réaction, appliquée au tribromo-2.4.7 diamino-1.8 naphtalène conduit immédiatement avec un rendement de 60 à 65 %, à une hexabromodipérimidine-2.2,′ trop peu basique pour former des sels stables. Ce dérivé bromé de couleur brun rouge peut être chauffé jusqu'à la température de 330° sans subir d'altération.

La dipérimidine-2.2′ possède un système de doubles liaisons conjuguées azométhiniques qui se prête à une synthèse diénique avec le styrolène;

il apparaît au cours de cette réaction un dérivé de *p*-diazine, la phényl-3 dipérimidine-1.6-4.5 tétrahydro-1.2.3.4 pyrazine (B).

Par contre avec l'anhydride maléique il y a acylation et le diamide cyclique formé ne réagit pas avec un excès d'anhydride maléique (C).



Modes opératoires :

Dipérimidine-2.2'. — Dans une solution de 3,16 g (0,02 mol/g) de diamino-1.8 naphtalène dans 60 cm³ de benzène anhydre portée à ébullition, on introduit goutte à goutte et sous forte agitation une solution de 1,27 g (0,01 mol/g) de chlorure d'oxalyle dans 10 cm³ de benzène anhydre. Après avoir ajouté la totalité du chlorure, on continue à chauffer à reflux et à agiter le mélange réactionnel pendant 4 h. Puis on laisse refroidir et l'on filtre. On isole ainsi 3,8 g d'un produit se présentant sous la forme d'une poudre grisâtre, insoluble dans l'eau froide; c'est le dichlorhydrate de la dipérimidine. Rdt 95 %.

Analyse : $C_{22}H_{16}N_4Cl_2$, calculé %, Cl 17,41; trouvé %, Cl 17,73.

On passe de ce dichlorhydrate à la base libre par action d'ammoniaque sur sa solution dans l'eau bouillante. La dipérimidine, cristallisée à partir de sa solution dans le diméthylformamide, se présente sous la forme d'une poudre rouge fondant au-dessus de 320°.

Analyse : $C_{22}H_{14}N_4$, calculé %, N 16,77; trouvé %, N 16,42.

Hexabromodipérimidine. — A la solution de 7,9 g (0,02 mol/g) de tribromo-2.4.7 diamino-1.8 naphtalène dans 150 cm³ de benzène anhydre, portée à 60°, on ajoute goutte à goutte 1,27 g (0,01 mol/g) de chlorure d'oxalyle; il y a instantanément précipitation d'un composé rouge. On porte le mélange réactionnel à ébullition pendant quelques heures et l'on filtre à chaud; on isole ainsi 4,8 g d'hexabromodipérimidine. Rdt 60 %. Ce produit est faiblement soluble dans le nitrobenzène la pyridine et le diméthylformamide.

Analyse : $C_{22}H_8N_4Br_6$, calculé %, C 32,69; H 0,99; N 6,93; Br 59,37; trouvé %, C 33,40; H 1,22; N 6,92; Br 58,46.

Action du styrolène sur la dipérimidine-2.2'. — La dipérimidine finement broyée est introduite dans du styrène, en gros excès par rapport à la quantité équimoléculaire. En portant à ébullition, à reflux, il y a petit à petit sublimation de cristaux jaunes sur la paroi supérieure du ballon à réaction et dans le réfrigérant. Après 4 h de chauffage on laisse refroidir la masse réactionnelle. La matière obtenue rouge et très visqueuse, renferme à côté de polystyrolène et de dipérimidine non transformée, de petites quantités du produit dont une partie s'est sublimée. Ce produit, peu soluble dans les solvants aromatiques légers et insoluble dans l'alcool éthylique est le dérivé de *p*-diazine (B) résultant d'addition diénique entre les deux composés mis en œuvre.

Analyse : $C_{30}H_{22}N_4$, calculé %, N 12,78; trouvé %, N 12,36.

Action de l'anhydride maléique sur la dipérimidine-2.2'. — On introduit dans 100 cm³ d'*o*-xylène, 3,4 g (0,01 mol/g) de dipérimidine, 0,96 g (0,01 mol/g) d'anhydride maléique et l'on porte à ébullition pendant 4 h. Le mélange réactionnel est filtré à chaud et le produit essoré est recristallisé dans le diméthylformamide additionné d'une petite quantité d'eau. Après séchage, il reste 3,8 g d'un composé rouge insoluble dans les solvants organiques courants : c'est le produit (C) résultant de l'acylation des groupes imines de la dipérimidine :

Analyse : $C_{26}H_{14}N_4O_2$, calculé %, C 75,36; H 3,41; N 13,52; O 7; trouvé %, C 74,30; H 3,70; N 13,51; O 7.

(1) F. Sachs, *Ann.*, 365, 1909, p. 106.
(2) W. Ried et J. Patschorke, *Ann.*, 616, 1958, p. 87.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers,*
Laboratoire de Chimie tinctoriale,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du mercure sur le naphtalène-sodium.* Note (*) de M. **Jean Golé** et M[lle] **Monique Weisrock**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Une solution de naphtalène-sodium préparée dans le tétrahydrofuranne anhydre et vieillie en présence d'un excès de sodium à la température ordinaire, est traitée par le mercure. Celui-ci détruit le monoanion-radical vert du naphtalène et laisse subsister en solution une forme rouge qui serait le dianion de cet hydrocarbure.

En 1936, Scott, Walker et Hansley (1) étudiant les propriétés du naphtalène-sodium en solution dans l'oxyde de méthyle signalent que le mercure détruit ce complexe en régénérant le naphtalène. Chu et Yu (2) précisent qu'au cours de cette opération il y a décoloration incomplète de la solution.

Reprenant ces expériences, nous constatons que le mercure fait virer la couleur de la solution complexe du vert foncé au rouge. Notre naphtalène-sodium est préparé en solution tétrahydrofuranique anhydre, sous atmosphère inerte, à des concentrations variant de M/10 à M.

Cette solution rouge est décantée du mercure. Celui-ci fixe une certaine partie du sodium pour donner un amalgame dont nous déterminons la teneur en alcalin. La solution rouge est évaporée, reprise par l'acide nitrique et il est impossible d'y déceler la moindre trace de mercure par la réaction à la dithizone suivant la méthode indiquée par Charlot (3). Le produit rouge en solution n'est donc ni une émulsion de mercure ni un produit d'addition du mercure sur le complexe du naphtalène. Le dosage du sodium dans la solution avant et après l'action du mercure dénote un abaissement sensible de la concentration du cation alcalin et cet abaissement correspond exactement à la quantité de sodium fixé par l'amalgame. Le sodium est dosé par acidimétrie directe sur une prise d'essai de la solution complexe soumise d'abord à une hydrolyse.

Nous constatons des variations importantes de la concentration en sodium de la solution rouge en fonction du vieillissement du naphtalène-sodium. Ce vieillissement est opéré de deux façons différentes, d'une part en présence de la quantité exacte de sodium nécessaire pour former le monoanion-radical et, d'autre part, en présence d'un excès par rapport à cette quantité. Le sodium est dosé dans la solution avant et après l'action du mercure. Voici deux exemples de cette influence du vieillissement (tableaux I et II).

De ces essais il ressort que le naphtalène peut s'adjoindre plus d'un atome de sodium et que la forme rouge elle-même contient manifestement plus d'un atome de sodium par molécule de naphtalène. D'autres essais nous donnent pour cette forme rouge des pourcentages de sodation allant jusqu'à 190 %. Cette forme rouge isolée en solution par l'action du mercure

TABLEAU I.

Rapport sodium/naphtalène égal à 1.

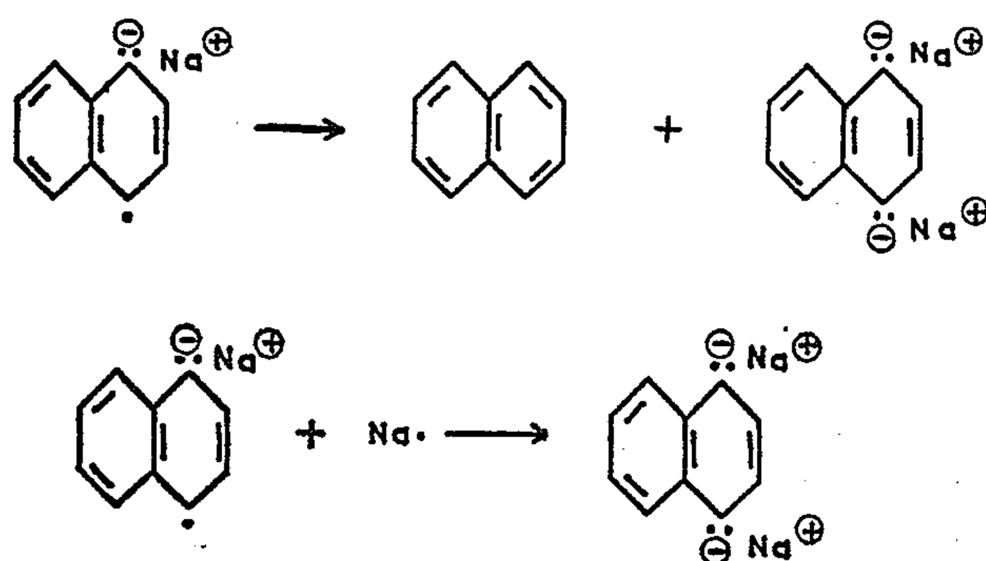
Temps (h).	Pour-cent de sodation. avant l'action du mercure (solution verte).	après l'action du mercure (solution rouge).
2,5	81	4,9
25,5	95	17
75	100	60

TABLEAU II.

Rapport sodium/naphtalène égal à 3.

Temps (jours).	Pour-cent de sodation avant l'action du mercure (solution verte).	après l'action du mercure (solution rouge).
1	95	15,5
3	128	87
5	182	162

pourrait donc fort bien être le dianion du naphtalène préexistant dans la solution initiale à côté de la forme verte constituée par le monoanion-radical. La concentration du dianion s'accroîtrait avec le temps, aussi bien en présence d'un excès de sodium qu'en l'absence de celui-ci par l'une ou l'autre des réactions suivantes :



(Ces formules ne représentent qu'une des formes mésomères de l'ion radical ou du dianion.)

Nous avons poursuivi l'étude du vieillissement par l'analyse des spectres d'absorption dans le visible de ces composés. Cette étude confirme l'hypothèse précédente. En effet, la forme rouge présente une seule bande d'absorption à 430 mμ alors que la forme verte initiale présente des maximums d'absorption à 360, 430 et 780 mμ. Le pic 430 mμ s'accroît avec le vieillissement de la solution. Ceci traduit bien l'augmentation de la concentration en forme rouge de la solution initiale, augmentation mise en évidence par dosage du sodium dans la solution après traitement au mercure (*cf.* tableaux I et II). Nous sommes donc amenés à penser

que la forme rouge préexiste bien dans le mélange initial et qu'elle n'est pas attaquée par le mercure.

Par ailleurs, si cette forme rouge est bien le dianion du naphtalène comme le laissent supposer les dosages de sodium (190 % de sodation), elle ne doit posséder aucun radical libre dans sa structure contrairement au monoanion-radical vert. De ce fait, nous avons comparé les signaux de résonance paramagnétique électronique dans trois cas différents :

a. sur un échantillon de naphtalène-sodium vert fraîchement préparé;

b. sur un échantillon de naphtalène-sodium à la même concentration que le précédent, mais vieilli de 8 jours;

c. sur ce dernier naphtalène-sodium traité par le mercure (solution rouge).

L'intensité des signaux dans ces trois cas est fortement dissemblable. Elle est environ 10^2 fois plus faible en *b* qu'en *a* et 10^4 fois plus faible en *c* qu'en *a*. La forme rouge ainsi isolée ne contient donc qu'une trace infime de radicaux libres, l'étude de la structure fine permettant de les attribuer à un léger reste de monoanion-radical. Ceci confirme qu'il s'agit bien du dianion.

Par action du mercure nous pensons donc avoir isolé en solution dans le tétrahydrofuranne un complexe disodique du naphtalène. Dans sa structure ce dianion ne comporterait pas de radical libre comme le monoanion vert. Ceci lui conférerait, par rapport au mercure, une stabilité plus grande que celle du monoanion. Il est à noter, à titre de comparaison, que des composés tels que le diphénylméthane sodé ne sont pas détruits par le mercure.

Par action du lithium Buschow et Hoijtink [4], d'une part et Smid [5], d'autre part, ont tout dernièrement mis en évidence un autre dianion du naphtalène se présentant en solution sous couleur violette. Nous avons également réussi à isoler cette forme fugitive et instable dans le cas du sodium. Elle n'est manifestement pas identique à la forme rouge précédemment décrite. Nous poursuivons ces études en vue de préciser la structure de chacune de ces formes dianioniques.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) N. D. Scott, J. F. Walker et W. L. Hansley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2442.

(2) T. L. Chu et S. C. Yu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3367.

(3) G. Charlot, *L'analyse qualitative*, p. 237.

(4) K. H. Buschow et G. S. Hoijtink, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2501.

(5) J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 655.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

MINÉRALOGIE. — *Découverte d'attapulgite dans les sédiments profonds du golfe d'Aden et de la mer Rouge.* Note (*) de MM. **Bruce C. Heezen**, **Wladimir D. Nesteroff**, Mme **Agnès Oberlin** et M. **Germain Sabatier**, présentée par M. Jean Wyart.

Des sédiments recueillis par 1000 à 2 000 m de fond dans le golfe d'Aden montrent une forte teneur en calcite (~ 50 %) et une faible teneur en quartz (~ 5 %). La fraction argileuse est, pour une large part, formée d'attapulgite. On retrouve l'attapulgite, quoique en plus faible quantité, dans les sédiments déposés dans l'axe de la mer Rouge.

L'illite, la chlorite, la montmorillonite et la kaolinite sont les principaux minéraux argileux qui participent à la sédimentation marine actuelle [1]. Les argiles fibreuses, la sépiolite et l'attapulgite, ne paraissent pas avoir été signalées jusqu'ici dans les sédiments de nos mers profondes. Si la

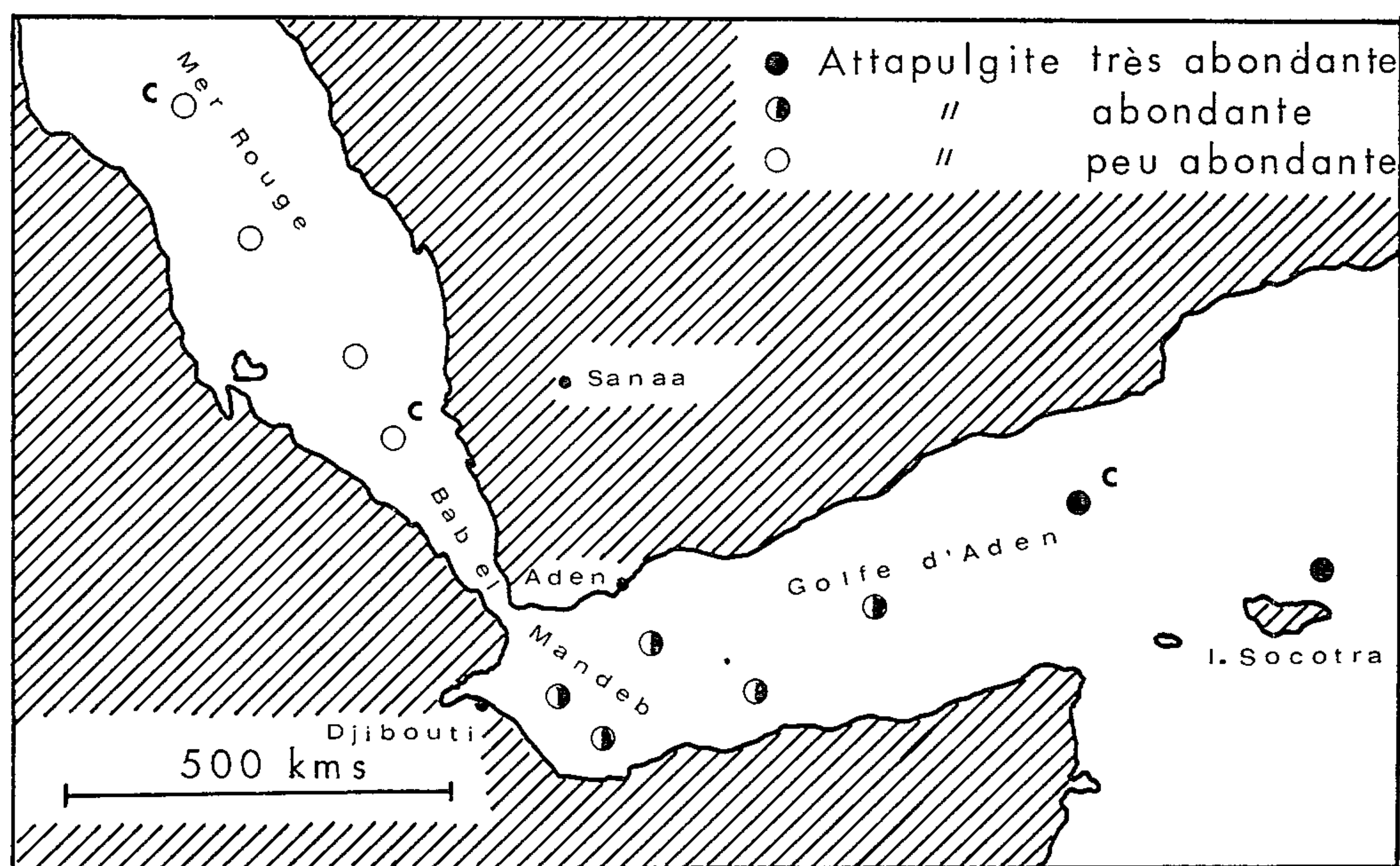


Fig. 1.

sépiolite, de composition chimique exceptionnelle, par sa forte teneur en magnésium, est très rare dans les séries sédimentaires anciennes, il n'en est pas de même de l'attapulgite qui s'est révélée être le minéral argileux essentiel d'un certain nombre de séries marines tertiaires, en Afrique occidentale par exemple [2]. Aussi l'absence d'observations signalant ce minéral dans les dépôts marins actuels était-elle troublante.

Nous nous proposons de décrire, dans cette Note, des sédiments exceptionnels recueillis dans le golfe d'Aden, qu'on ne peut rattacher à aucun des grands types de sédiments marins reconnus jusqu'ici, et où la fraction argileuse est, pour une large part, formée d'attapulgite. Ces échantillons ont été recueillis au carottier à piston par le bâtiment océanographique *Vema* du Lamont Geological Observatory (New York) lors de sa 14e croisière (V 14-104 à V 14-127, *fig.* 1). Ils se situent depuis l'entrée du



Fig. 2.

golfe d'Aden par 2 500 m de fond jusqu'à proximité du détroit de Bab-el-Mandeb, par des fonds d'un peu plus de 1000 m. Au-delà du détroit de Bab-el-Mandeb, des échantillons ont été recueillis dans l'axe de la mer Rouge, par des fonds de 1000 à 2 000 m. La plupart des sédiments étudiés correspondent à la partie superficielle des dépôts. Toutefois en quelques points (marqués C sur la figure 1) nous avons disposé d'échantillons prélevés plus profondément dans les carottes à 4 ou 5 m en-dessous de la surface.

Les sédiments du golfe d'Aden sont des vases grises ou brunes, riches en calcaire (% $CaCO_3 \sim 50$ %) et remarquablement pauvres en quartz (% quartz ~ 5 %).

Les diffractogrammes de la fraction argileuse montrent les raies caractéristiques de l'attapulgite. Ce minéral est associé à un mélange complexe d'argiles où l'on a pu identifier la montmorillonite et la chlorite.

Au microscope électronique, l'attapulgite se présente avec son faciès caractéristique en lattes (*fig.* 2).

Les teneurs en attapulgite décroissent à mesure qu'on avance dans le golfe. Au-delà du détroit de Bab-el-Mandeb, dans la mer Rouge, on retrouve des sédiments comparables à ceux du golfe d'Aden, par leurs teneurs en quartz et en calcite, mais l'attapulgite n'est plus qu'à peine détectable par diffraction des rayons X. Toutefois, dans un échantillon recueilli à 150 km au Sud de Suez, on observe encore au microscope électronique des lattes de ce minéral. Vers l'Est l'extension des dépôts à attapulgite n'est pas connue faute d'échantillons.

Ces observations concernent la partie superficielle des sédiments. Mais l'étude des quelques échantillons prélevés dans la base des carottes jusqu'à 5 m de profondeur n'a pas permis de détecter, sur cette épaisseur, de variations notables de la composition minéralogique.

Aucun argument ne permet, pour l'instant, de savoir si l'attapulgite s'est formée directement au sein de la mer, ou si elle est héritée des terres voisines.

Quoi qu'il en soit, ces observations montrent qu'il faut faire une place à l'attapulgite dans la sédimentation marine actuelle.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) P. E. Biscaye, Yale University, Department of Geology, Geochemistry Technical Report n° 8, 1964, p. 1-86; J. J. Griffin et E. D. Goldberg, *The Sea*, Interscience Publishers, J. Willey and Sons, New York, 3, 1963, p. 728-741; W. D. Nesteroff et G. Sabatier, *Genèse et Synthèse des Argiles*, Coll. int. C. N. R. S. n° 105, 1962, p. 149-158; W. D. Nesteroff, B. C. Heezen et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 410; 257, 1963, p. 941 et 258, 1964, p. 991; W. D. Nesteroff, G. Sabatier et B. C. Heezen, *Com. Int. Étude Sc. Mer Méditerranée*, 17, n° 3, 1964, p. 1005-1007.

(2) G. Millot, *Géologie des Argiles*, Masson, Paris, 1964.

(*Lamont Geological Observatory, Columnia University, New York*, Contribution n° 850 et *Laboratoires de Géologie dynamique et de Minéralogie de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e*.)

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Le problème de la prolongation orientale du front nord-pyrénéen dans la région de Tuchan (Aude).* Note (*) de M. **Daniel Raymond**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans ce secteur, le Permo-Trias autochtone est recouvert par du Keuper décollé englobant des paquets de Muschelkalk. A l'Ouest, le Cénomanien et le Sénonien de Tuchan paraissent transgressifs sur le Trias. La série nord-pyrénéenne chevauche le tout par l'intermédiaire de copeaux de Paléozoïque et de Crétacé inférieur (Aptien et Albien), observables jusqu'aux environs du château d'Aguilar.

Le chevauchement frontal nord-pyrénéen ([1]) amène la « série nord-pyrénéenne » (Trias, Jurassique et Crétacé inférieur) sur le Crétacé supérieur de la zone sous-pyrénéenne. Cet accident passe au bord méridional de la montagne de Tauch ([2]), qui domine à l'Ouest le bassin de Tuchan, presque totalement rempli d'alluvions néogènes et quaternaires. Plus à l'Est, émerge de nouveau la série secondaire, qui surmonte le Paléozoïque du massif de Mouthoumet. Cette zone, cartographiée au 20 000e, montre la superposition de différentes unités que nous allons décrire.

A. *Les terrains autochtones :* Le Primaire (Ordovicien schistogréseux, puis Stéphanien discordant de Donneuve) s'enfonce au Sud sous le Secondaire transgressif. Ce dernier comporte à sa base des termes permo-triasiques, qui sont, de bas en haut ([4]) :

— une « *zone rouge* » marno-gréseuse et conglomératique (25 m), reposant en discordance majeure sur le Paléozoïque;

— une « *zone jaune* » marno-dolomitique (10 m), comprenant en particulier un *horizon de marnes jaunâtres gypsifères* à petits quartz bipyramidés;

— une *barre de calcaires vermiculés*, d'épaisseur très constante (6 à 7 m) appartenant au Muschelkalk, comme le prouvent les fossiles trouvés dans la région de Durban (L. Barrabé, J.-M. Vila).

Au point de vue structural, la « zone jaune » formant un niveau plastique, les calcaires vermiculés s'en désolidarisent souvent et viennent ainsi, redressés et tronqués à leur base, reposer directement sur le Paléozoïque (Esquine d'Ase).

B. *Le matelas de Keuper* ([3]) englobe ou supporte de nombreuses écailles de Muschelkalk (*cf.* coupe n° 3), généralement des calcaires vermiculés, plus rarement des niveaux de la « zone jaune ». L'un de ces derniers a fourni, au Nord-Est de Nouvelle, des fragments de *Myophoria* ([5]). On observe aussi, au Nord et au Sud-Ouest de la pinède de Nouvelle, des écailles de dolomies broyées d'âge incertain (Hettangien?). Le caractère allochtone de ce matériel écaillé, en position tectonique anormale au sein du Keuper, témoigne de déplacements tangentiels importants, mais dont l'amplitude ne peut être fixée.

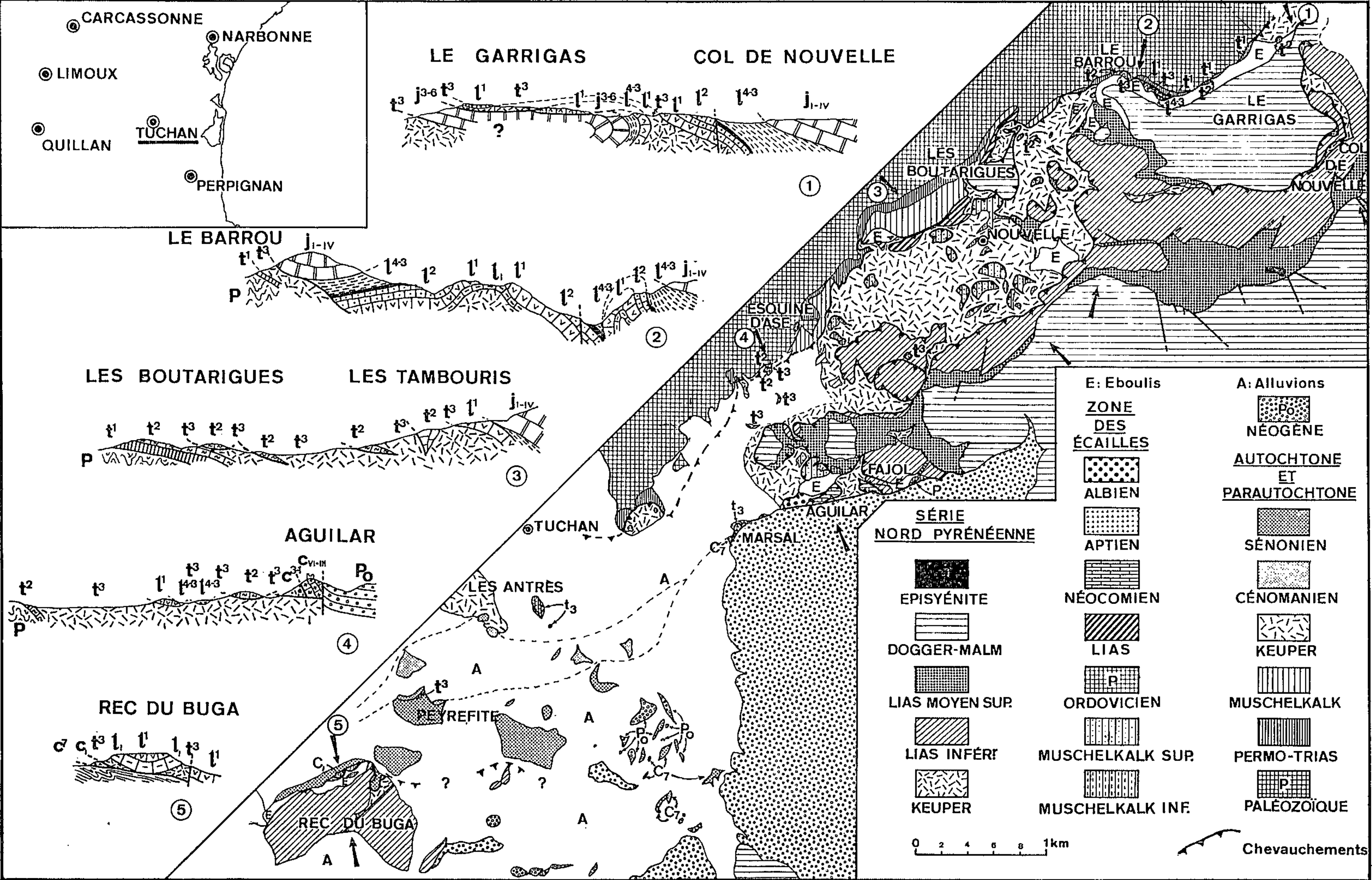


Schéma structural et coupes interprétatives.

P, paléozoïque; t^1, Permo-trias; t^2, Muschelkalk; t^3, Keuper; l, Rhétien; l^1, Hettangien; l^2, Sinémurien; l^{4-3}, Charmouthien-Toarcien; J_{I-IV}, Dogger calcaro-dolomitique; J^{3-6}, Malm calcaire; c_{VI-III}, Néocomien; c_1, Aptien; c^{3-1}, Albien; c^7, Sénonien; P_0, Néogène.

Le Keuper de la région de Tuchan est surmonté par trois ensembles différents. A l'Ouest de la localité, c'est tout d'abord la puissante série calcaire de Tauch, surtout aptienne et cénomanienne ([2]). C'est ensuite, dans le bassin de Tuchan, un complexe cénomanien-sénonien. Ces deux unités s'enfoncent au Sud sous le chevauchement frontal de la zone nord-pyrénéenne. A l'Est de Tuchan enfin, le Keuper est surmonté par un ensemble jurassique, qui d'une part constitue le prolongement oriental de la zone nord-pyrénéenne et d'autre part, la suite sud-occidentale du corps principal de la « nappe des Corbières orientales ». J'examinerai successivement ces différentes unités.

C. *Le Crétacé du bassin de Tuchan :* Ses affleurements épars émergent des alluvions en deux bandes sud-ouest - nord-est. La plus septentrionale montre un Cénomanien peu épais, marno-calcaire, daté par *Præalveolina cretacea* Reich., *Ovalveolina ovum* Reich., *Orbitolina concava* Lam. ([6]). La bande méridionale comporte des calcaires subrécifaux à Hippurites et Radiolitidés du Coniacien supérieur — Santonien inférieur, que L. Carez fut le premier à décrire. Ces mêmes calcaires contiennent une microfaune à *Globotruncana linnei* (d'Orb.), *Globigerina cretacea* d'Orb., *Nummofallotia* ([6]). Les rapports, entre Keuper, Cénomanien et Sénonien sont masqués par les alluvions.

D. *Le chevauchement de la zone nord-pyrénéenne :* Le Rec du Buga, au Nord-Ouest de Paziols (coupe n° 5), montre la superposition du Lias nord-pyrénéen sur le Sénonien du bassin de Tuchan, par l'intermédiaire d'une sole de Keuper englobant localement des copeaux de Muschelkalk et une lame d'Aptien calcaire à *Orbitolina lenticularis* Lam. ($x = 629,72$; $y = 63,52$). On peut envisager un prolongement du chevauchement frontal nord-pyrénéen à l'Est de Tuchan dans la région d'Aguillar. Tout d'abord, à la bergerie de Marsal, un paquet d'Aptien semble surmonter au Sud un petit affleurement de Sénonien, alors qu'au Nord il est directement superposé au Keuper parautochtone. Quant au château d'Aguilar, il est bâti sur des calcaires non pas liasiques, mais bien du Jurassique supérieur et du Néocomien (calcaires à *Dictyoconus*, *Pseudocyclammina* cf. *lituus* Yok., *Textulariella*, *Trocholina* cf. *elongata* Leup. ([6]), brèches polygéniques contenant en particulier des éléments de calcaires à *Calpionella elliptica* Cad.. L'ensemble repose au Nord sur le Keuper. A l'Ouest (coupe n° 4), les calcaires du château chevauchent une importante masse de marnes et calcaires gréseux, glauconieux, d'âge albien, qui m'ont livré *Trigonia* (*Acanthocardia*) *nov. sp.*, groupe *crenulifera* ([5]). Enfin, à l'Est de la bergerie de Fajol ($x = 634,17$; $y = 65,85$), j'ai découvert un paquet de grès et de schistes ordoviciens environné de Keuper.

Ces lambeaux peuvent être homologues de ceux qui, de Cucugnan à Tuchan, sont coincés sous le front nord-pyrénéen. Malheureusement, au Sud d'Aguilar, de puissantes formations continentales néogènes, dont on ignore le substratum exact, viennent buter par faille contre les unités

décrites ci-dessus. Selon toute vraisemblance, ce soubassement appartient au Jurassique de la zone suivante.

E. *L'ensemble jurassique à l'Est d'Aguilar :* Ainsi que L. Barrabé l'a clairement montré, le Jurassique, qui présente la même succession que dans toutes les Corbières, comporte deux niveaux de décollement principaux, le Keuper et le Lias supérieur marneux. Cela explique la suppression fréquente des calcaires rhétiens et des calcaires aaléniens, ainsi que les variations d'épaisseur, allant jusqu'au total laminage, du Lias marneux. D'ailleurs, le rabotage d'ensemble de la série du Lias-Dogger apparaît clairement entre Nouvelle et le col du Barrou.

Entre ce méridien et le col de Nouvelle, le grand panneau de Dogger-Malm du Garrigas, tronqué basalement, repose au Nord sur le Paléozoïque par l'intermédiaire d'un coussinet de Keuper et d'un lambeau de Lias marneux. Au Sud, la série liasique, très plissée, vient se déverser partiellement sur le Dogger-Malm (coupes n[os] 1 et 2).

Conclusions. — On peut voir dans le style et les dispositifs de l'ensemble jurassique à l'Est de Tuchan la suite des chevauchements de la « nappe des Corbières orientales » de L. Barrabé : le déplacement du Jurassique vers le Nord-Ouest et son cisaillement basal semblent avoir suivi une phase ployante antérieure. L'épais matelas de Keuper, partiellement autochtone, partiellement allochtone, empêche malheureusement de localiser avec certitude les contacts anormaux majeurs.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) M. Casteras, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 1933, 37, n° 189,

(2) P. Ch. de Graciansky, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4, 1962, p. 509.

(3) L. Barrabé, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, C. R. coll. camp. 1942, n° 212, 44, p. 309.

(4) L. Barrabé, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1931, p. 85.

(5) Déterminations de M[me] S. Freneix.

(6) Déterminations de M. P. Marie.

(*Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Sur la répartition et la structure de certains granites hercyniens tardifs en Bretagne occidentale.* Note (*) de M. **Louis Chauris**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La structure actuelle de la Bretagne occidentale, telle qu'elle résulte des mouvements hercyniens, dessine deux voûtes cristallophylliennes séparées par un bassin sédimentaire : au Nord, l'anticlinal du Léon et ses relais orientaux; au Sud, l'anticlinal de Cornouaille; au centre, le synclinal de Châteaulin [1].

Ces déformations hercyniennes ont rajeuni une structure plus ancienne, due à l'érection, à la fin du Briovérien, des deux cordillères cadomiennes séparées par une fosse centrale : au Nord, la cordillère domnonéenne; au Sud, la cordillère ligérienne [2].

Les structures cadomiennes expliquent l'histoire de la sédimentation au cours du Paléozoïque [2]. Elles préfigurent aussi la localisation préférentielle du métamorphisme général hercynien [[3], [4]]. N'auraient-elles pas également joué un rôle dans la répartition et la structure de certains granites hercyniens tardifs?

1. *Les faits.* — Au cours du Paléozoïque, les cordillères domnonéenne et ligérienne ont été souvent en voie de surrection, alimentant, dans la fosse centrale qui présentait une tendance constante à la subsidence, une sédimentation essentiellement détritique. La granitisation hercynienne a débuté à une époque précoce dans ces cordillères : en Cornouaille, les migmatites seraient contemporaines de la phase bretonne [4]; dans le Pays de Léon, le granite de Saint-Renan a été daté de 350 M. A. [5].

D'importants cisaillements hercyniens jalonnent les bordures des deux anciennes cordillères à proximité de la fosse centrale; d'autres cisaillements apparaissent aussi à l'intérieur même de ces cordillères.

Des massifs de granites hercyniens tardifs [5], qui présentent entre eux des caractères structuraux analogues, sont en rapport avec ces accidents : ces granites montrent une bordure écrasée rectiligne dans la zone de cisaillement elle-même et un contour arrondi en forme de lobe du côté de la fosse.

a. La bordure septentrionale de la cordillère ligérienne est jalonnée par une étroite bande de granites en feuillets s'étendant de la baie des Trépassés à Saint-Jean-Brévelay sur 150 km de long. Ces granites à deux micas, à grain fin, sont orientés et souvent mylonitisés.

Plusieurs massifs granitiques se développent sur la bordure nord de cette bande et dessinent des lobes renflés au Nord-Est. Entre ces apophyses affleurent plusieurs massifs apparemment indépendants. Ces granites, à deux micas, présentent fréquemment une structure en coupoles. Souvent à

gros grain, sauf sur leur bordure et dans les petits massifs, ils ne sont pas écrasés ni même orientés [(1), (3), (4), (6), (7)].

b. La bordure méridionale de la cordillère domnonéenne présente un dispositif comparable quoique moins continu et moins complet : le granite de Quintin se renfle en lobe vers le Sud-Ouest. A l'intérieur même de la cordillère, et à partir de la zone de cisaillement de Porspoder-Plouguerneau, les granites de l'Aber-Ildut et de Kernilis forment également des lobes en direction du Sud-Ouest (8). D'autres cas existent probablement.

Ainsi, *sur la carte, les granites en lobes, en relation avec ces zones de cisaillement, présentent une remarquable disposition affrontée de part et d'autre de la fosse centrale :* les granites méridionaux dessinent des lobes orientés vers le Nord-Est, tandis que les granites septentrionaux offrent le même dispositif vers le Sud-Ouest.

2. *Interprétation.* — Une telle disposition affrontée peut être interprétée comme la conséquence du jeu conjugué, le long de zones de cisaillement, de mouvements de translation dans le plan horizontal d'une part, et de mouvements d'affaissement dans le plan vertical d'autre part.

En effet, un déplacement relatif comportant à la fois une composante horizontale de décrochement, et une composante verticale correspondant à l'affaissement du bassin central, équivaut à un cisaillement oblique, qui doit provoquer l'ouverture de fissures obliques, à la fois en plan et en coupe.

La rigidité précoce des anticlinaux du Léon et de Cornouaille et leur tendance à la surrection par rapport au bassin central en voie de subsidence, ont pu engendrer de tels mouvements; mais on est conduit à admettre aussi un déplacement relatif du Pays domnonéen par rapport au Pays ligérien.

Dans ces conditions, les fluides ayant provoqué la granitisation se seraient propagés d'une part à la faveur des zones de cisaillement sub-verticales et ainsi s'expliquerait la formation des granites en feuillets; d'autre part, dans les zones de dislocations obliques et ainsi s'expliquerait la formation de grosses loupes granitiques, enracinées le long des granites en feuillets et développées seulement du côté des zones en voie de subsidence.

Les différences dans le développement de la granitisation ou dans le niveau atteint par l'érosion, expliqueraient les diverses modalités présentées à l'affleurement par ces granites : lobe jointif au granite en feuillet, lobe légèrement séparé, lobe indépendant.

En résumé, l'accentuation des déformations qui avaient déjà engendré la structure préexistante permettrait d'expliquer à la fois le développement et la position relative des granites en feuillets et des granites en lobes.

3. *Conclusion.* — La liaison mise en évidence entre les zones de cisaillement et le développement des granites en feuillets accompagnés de granites en lobes d'une part; la disposition affrontée de ces granites en lobes de chaque côté d'un fossé central d'autre part, conduisent à envisager

de la manière suivante la structure de la Bretagne occidentale au moment de la formation de ces granites. Cette région qui correspond à la zone axiale de la cordillère de l'Europe moyenne, était alors déjà plissée. Des zones rigides, en voie de surélévation encadraient un fossé d'effondrement central. Les limites de ces domaines différents étaient jalonnées par de grands cisaillements le long desquels se produisaient des mouvements de translation. Cette tectonique tardive aurait permis le développement de la granitisation en bordure de ces deux domaines : granites en feuillets dans les zones de cisaillement elles-mêmes, granites en loupes, génétiquement liés aux précédents, dans les flancs du fossé.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Travaux de Ch. Barrois.

(2) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345-362.

(3) J. Cogne, *Thèse*, Strasbourg, 1957, *Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1960.

(4) J. Cogne, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, n° 2, 1960, p. 213.

(5) S. Deutsch et L. Chauris, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 615.

(6) E. Jeremine et P. Pruvost, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 53, n° 243, 1955.

(7) L. Chauris, *Les minéralisations pneumatolytiques du massif armoricain* (*Thèse*, sous presse dans les *Mémoires du B.R.G.M.*).

(8) L. Chauris, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4351.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris, 21, rue d'Assas, Paris, 6e.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la signification pétrogénétique de la découverte d'anorthosites associées aux complexes annulaires subvolcaniques du Niger.* Note (*) de M. **Russell Black**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude récente, faite en collaboration avec M. Jaujou, d'une douzaine de complexes annulaires situés dans le massif cristallin de l'Aïr permet de tirer des conclusions nouvelles sur la pétrogenèse des granites ultimes du Nigéria-Niger [(1), (2)].

Cette province comprend une soixantaine de massifs subvolcaniques répartis suivant une zone étroite mesurant 200 × 1800 km définie par les méridiens 8°, 10° E et les parallèles 5° et 21° N qui s'étend du Sud du Cameroun jusqu'à l'extrémité nord de l'Aïr. Les résultats de déterminations radiométriques sur les massifs du Nigéria utilisant des méthodes et des minéraux différents indiquent un âge jurassique de 160 millions d'années (3); ces massifs ne semblent donc pas liés à une orogénie. Les observations stratigraphiques faites dans l'Aïr ne sont pas en contradiction avec ces résultats et permettent d'affirmer un âge postérieur au Dévonien (Bouss) et antérieur au Crétacé inférieur (Goundaï, Tamgak).

L'activité plutonique qui suit le volcanisme débute en général par un filon annulaire de syénite parfois précédé par la montée d'une anorthosite. Les intrusions ultérieures de granites alcalins et hyperalcalins se présentent, soit en filon annulaire, soit en forme de croissant, soit en stock et peuvent offrir une disposition concentrique classique : les venues successives s'emboîtant les unes dans les autres (Zarniski) (4).

La plupart des types pétrographiques entrent dans les catégories suivantes : (tableau I).

Les roches acides appartiennent au « Hypersolvus Group I » de la classification de Tuttle et Bowen (5) et présentent de superbes exemples de la série de réaction. La nature des minéraux ferromagnésiens est contrôlée par le rapport *alk/al* et il est important de souligner que le caractère hyperalcalin des roches à ægyrine-amphibole sodique est due à une déficience en alumine par rapport aux alcalis et il serait plus juste de qualifier ces roches d'hypoalumineuses (6).

L'ordre de mise en place des roches plutoniques au Niger est en général : anorthosite - syénites - granites hyperalcalins - granites alcalins mésocrates à ferrohastingsite et biotite-granite à biotite. Cet ordre tend à confirmer l'hypothèse émise au Nigéria d'une différenciation divergente produisant deux lignées, l'une *déficiente en alumine* aboutissant à des granites à ægyrine-amphibole sodique, l'autre *alumineuse* évoluant vers une granite à biotite. En 1958 (7), me basant sur les observations faites au Nigéria où le cycle plutonique débute souvent par le granite mésocrate à fayalite-hedenbergite, j'ai considéré cette roche comme ayant la composition du magma parent,

TABLEAU I.

	Principales paragenèses.	Superficie dans l'Aïr (km^2).	Aïr (%).	Nigéria (%).
Rhyolites	–	440	9	19
Gabbro	Plagioclase zoné (An_{60}-An_{45}) olivine (Fa_{35}), augite titanifère, hornblende, biotite	89	2	
Anorthosites	90 % plagioclase zoné (An_{60}-An_{45} Enfoud, An_{34}-Ashkout), olivine (Fa_{35}); augite titanifère, hornblende	420	9	
Syénites et microsyénites	Microperthite à orthose contenant parfois quelques noyaux de plagioclase zoné, ferroaugite, ferrohedenbergite, ferrohastingsite, biotite (Fayalite rare) : $\frac{alk}{al} < 1$	470	14	5
	Microperthite à orthose, ægyrine, arfvedsonite : $\frac{alk}{al} > 1$	138		
Granites hyperalcalins	30 % quartz, microperthite généralement à microcline, albite deutérique, ægyrine, arfvedsonite riebeckitique, ænigmatite, astrophyllite : $\frac{alk}{al} > 1$	2156	45	12
Granites et microgranites mésocrates	20-30 % quartz souvent à bipyramidé, microperthite à orthose, fayalite, ferrohedenbergite, ferrohastingsite biotite : $\frac{alk}{al} < 1$ Faciès à amphibole-biotite prédomine dans l'Aïr	839	18	8
Granites alcalins leucocrates	30-35 % quartz, microperthite généralement à orthose, parfois de l'albite à deutérique, biotite : $\frac{alk}{al} < 1$	165	3	56

le granite à biotite ayant pu dériver du faciès précédent par simple soustraction de la fraction cristalline composée des minéraux cristallisés tôt (principalement fayalite, hedenbergite). Cette lignée de différenciation semble être confirmée par l'étude de Butler et coll. ([8]) sur la variation du binome, géochimique K/Rb. Par contre, pour faire dériver le granite à ægyrine-amphibole sodique à partir de ce même parent, on se heurte à la difficulté de trouver un minéral à soustraire dont les proportions stœchiométriques en alumine soient suffisamment élevées pour réduire la teneur en alumine du magma parent. Une solution possible se présente dans l'Aïr où l'on trouve associée aux granites hypoalumineux à ægyrine-amphibole sodique, une anorthosite et nous conduit à penser que toutes les roches de la province sont essentiellement des produits de différenciation de magma tholéiitique.

La genèse des anorthosites peut être expliquée par l'effet de pressions sur le magma tholéiitique en tenant compte des expériences de Yoder ([9])

qui a montré que l'addition de H_2O sous pression de 5 000 bars au système Di-An déplace l'eutectique du point $Di_{60}An_{40}$ à Di_{27}-An_{78} à 1095°C. Une première phase de cristallisation sous des conditions de haute pression favoriserait la séparation et l'accumulation en profondeur d'olivine et de pyroxène, le plagiocalse restant en grande partie dans la phase liquide. Une deuxième phase coïncidant avec une chute de pression due à la fuite des substances volatiles à la fin du cycle volcanique, serait marquée par la cristallisation abondante du plagioclase dans un magma devenu de ce fait sursaturé en ce minéral. Ce plagioclase, aidé par des courants de convection, aurait tendance à flotter vers le sommet magmatique et, lubrifié par du liquide interstitiel, serait disponible pour monter par la faille annulaire lors du premier effondrement. Le magma, ainsi dépourvu d'une forte proportion d'alumine et de chaux, évoluerait vers une composition syénitique qui, à son tour, produirait un granite à ægyrine-amphibole sodique par différenciation en suivant la vallée thermique, pour atteindre le minimum ternaire du système Or-Ab-SiO_2-H_2O de la façon décrite par Carmichael ([10]) pour les résidus pantelleritiques. L'évolution des granites alcalins mésocrates à fayalite-ferrohedenbergite-ferrohastingsite, parents des granites à biotite, suivrait la lignée de différenciation établie à Skaergaard ([11]) à partir de tholéiite sans séparation d'une importante fraction d'anorthosite.

Selon cette hypothèse, le rapport *alk/al*, qui détermine la nature des minéraux ferromagnésiens en stade granitique, est régi par la quantité d'anorthosite enlevée, celle-ci étant fonction du rôle joué par la pression sur le magma tholéiitique.

Malgré l'absence d'une lignée de roches non saturées, les paragenèses de la province nigérienne ainsi que le cadre structural, sont identiques à ceux du « White Mountain Magma Series » d'âge mississipien, soit 235 millions d'années [([12]), ([13])] et des intrusions Gardar au Groenland d'âge précambrien (1086-1240 millions d'années) ([14]). On retrouve les deux lignées, hypoalumineuse et alumineuse, précédées de gabbro à olivine et d'anorthosite.

En ce qui concerne la province des granites ultimes du Nigéria-Niger, la genèse d'un grand volume de magma tholéiitique le long du méridien 9° E et dont l'existence ne peut être niée lorsqu'on tient compte de la surface d'anorthosite affleurante dans l'Aïr, peut être attribuée à un réchauffement dû à un courant de convection ascendant, localisé sur la ligne de séparation entre l'Afrique et l'Amérique du Sud ([15]), phénomène qui aurait lieu au Jurassique selon l'hypothèse de Wegener. Dans ces conditions, une différenciation très lente pourrait se produire sous une croûte sialique épaisse et stable, ce qui expliquerait la rareté de roches basiques affleurant au niveau actuel de l'érosion.

Le paragraphe précédent présente évidemment un caractère spéculatif. Cependant on ne peut échapper à la nécessité de rechercher la genèse

de ces granites parmi les phénomènes profonds de l'écorce terrestre. Rappelons que la dernière manifestation plutonique de l'Aïr, fut la mise en place d'un gigantesque anneau de gabbro ayant un diamètre de 65 km.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) R. R. E. JACOBSON, W. N. MACLEOD et R. BLACK, *Géol. Soc. Lond.*, Mém. n° 1, 1958.
(2) D. C. TURNER, *Quart. J. geol. Soc. Lond.*, 119, 1963, p. 345.
(3) R. R. E. JACOBSON, N. J. SNELLING et J. F. TRUSWELL, *Overseas Geology and Mineral Resources*, 9, n° 2, 1963, p. 168.
(4) R. BLACK, n° 1, 1963.
(5) C. F. TUTTLE, N. L. BOWEN, *Men. Geol. Soc. Amer.*, n° 74, 1958.
(6) G. ROCCI, *Notes du B. R. G. M.*, Dakar, n° 6, 1960.
(7) R. BLACK, *Ph. D. Thesis*, Aberdeen, 1958.
(8) J. R. BUTLER, P. BOWDEN et A. Z. SMITH, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 26, 1962, p. 89.
(9) H. S. YODER, *Geol. Soc. Amer.*, Bibl., 68, 1955, p. 1638.
(10) I. S. E. CARMICHAEL, *Miner. Mag.*, 33, n° 257, 1962, p. 81.
(11) L. R. WAGER et W. A. DEER, *Medd. om Grønland*, 105, n° 4, 1939.
(12) M. P. BILLINGS, *The Geology of New Hampshire*, New Hamsphire State Planning and Development Commission, 1956.
(13) R. GREENWOOD, *Bull. geol. Soc. Amer.*, 62, 1951, p. 1151.
(14) B. G. J. UPTON, Pt I, *Medd. om Grønland*, 169, n° 8, 1962; Pr II, *Medd. om Gronland*, 169, n° 2, 1964.
(15) E. C. BULLARD, *Quart. J. geol. Soc. Lond.*, 120, n° 477, 1964, p. 1.

(*Bureau de Recherches Géologiques et Minières,*
74, rue de la Fédération, Paris, 15e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Mise en évidence du réseau textural d'une roche.*
Note (*) de M. **Pierre Leymarie**, transmise par M. Marcel Roubault.

Lorsque les cristaux qui constituent une roche ont des dimensions comparables, leur juxtaposition doit fréquemment se traduire par une périodicité approximative de la texture. Nous décrivons ici une méthode permettant de mettre cette périodicité en évidence.

Soit une section polie de surface S, repérée par rapport à des axes Ox, Oy, sur laquelle apparaissent un certain nombre de cristaux d'une espèce minérale A. Nous allons chercher à évaluer la probabilité pour que, dans la surface étudiée, un point de coordonnées x, y, tiré au hasard, et le point de coordonnées $x+u$, $y+v$, se trouvent tous les deux dans des cristaux A de même nature. Cette probabilité dépend des limites de la section polie, et nous la noterons $p_S(u, v)$. Si $f(x, y)$ est une fonction égale à 1 dans les cristaux A, nulle partout ailleurs, on montre que $p_S(u, v)$ est identique au produit de convolution

$$g(u, v) = \frac{1}{S}\iint_S f(x, y)\, f(x+u, y+v)\, dx\, dy.$$

La résolution des relations de ce type est connue des cristallographes, et sur les conseils de R. Kern [1] nous avons calculé $g(u, v)$ grâce à un procédé de calcul analogique décrit par Bragg [2]. La méthode employée permet d'obtenir une photographie dont le noircissement en un point de coordonnées u, v est proportionnel à $g(u, v)$, et par conséquent à la probabilité recherchée. Les taches noires qui traduisent, sur ce document, les maximums de $p_S(u, v)$, se répartissent, pour certaines sections polies, aux nœuds d'un réseau périodique. Ce phénomène, incompatible avec une répartition aléatoire des cristaux A dans les sections étudiées, ne peut s'interpréter qu'en admettant l'existence d'un certain nombre d'unités structurales à peu près identiques que la texture de la roche répète périodiquement.

Si l'on examine plusieurs sections polies d'orientation différente, on est en mesure de définir un réseau tridimensionnel. On constate alors que, parmi l'ensemble des sections polies, celles qui permettent d'observer les périodicités les plus nettes sont parallèles aux plans de grande densité réticulaire et passent par les nœuds du réseau.

La présence de quelques gros cristaux de l'espèce considérée peut entraîner l'apparition d'un certain nombre de taches réparties d'une façon plus ou moins symétrique; l'existence de telles taches ne signifie nullement que la texture soit périodique. Seuls les documents comportant un grand nombre de rangées parallèles constituent un témoignage certain de la périodicité de la texture.

Pour mener à bien le calcul de $g(u, v)$, on doit se procurer un négatif photographique sur lequel l'espèce à laquelle on s'intéresse apparaît en blanc sur un fond noir. Ce négatif constitue une représentation graphique de $f(x, y)$. Dans les roches quartzo-feldspathiques, on peut faire apparaître les plagioclases seuls en les rendant phosphorescents par une légère irradiation et en plaçant un film photographique au contact de la section polie ([3]). Une irradiation plus poussée rend phosphorescent l'ensemble des feldspaths, et l'on obtient un cliché sur lequel le quartz et les ferromagnésiens apparaissent en blanc sur un fond noir. La photographie en lumière naturelle permet enfin de distinguer le quartz des ferromagnésiens. On peut alors faire apparaître successivement en blanc sur fond noir chacune des espèces présentes, en superposant les négatifs qu'on obtient ainsi.

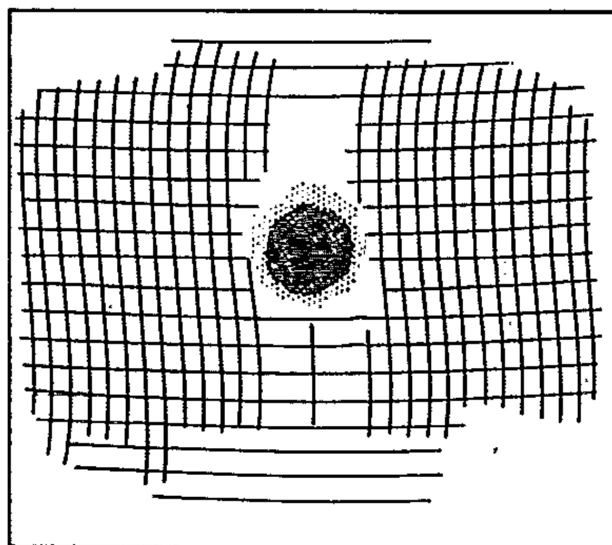


Fig. 3. — Report des rangées apparaissant sur la figure 2 (G × 1/3).

La périodicité de la texture des roches litées est naturellement remarquable. Nous avons pourtant préféré présenter ici les résultats obtenus sur un granite banal, venant du Sidobre, pour mettre en évidence les possibilités de la méthode que nous venons d'exposer. L'échantillon étudié est un parallélépipède rectangle dont les faces, parallèles aux directions de cassure préférentielle de la roche, ont été polies. Les figures 1 et 4 représentent en blanc sur fond noir la répartition de la biotite et du quartz sur deux faces perpendiculaires de l'échantillon étudié; la périodicité qu'on va mettre en évidence caractérise donc l'ensemble des deux espèces, mais la surface occupée par le quartz étant bien plus importante que celle qui correspond à la biotite, c'est surtout la disposition des cristaux de quartz qui va être analysée. Les résultats du calcul de $p_s(u, v)$ à partir

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Distribution du quartz et de la biotite dans une section polie de granite du Sidobre (G × 1).

Fig. 2. — Probabilité $p_s(u, v)$ relative à la distribution précédente (G × 1/2).

Fig. 4. — Distribution du quartz et de la biotite dans une deuxième section polie (G × 2/3).

Fig. 5. — Probabilité $p_s(u, v)$ correspondant à la figure 4 (G × 1/3).

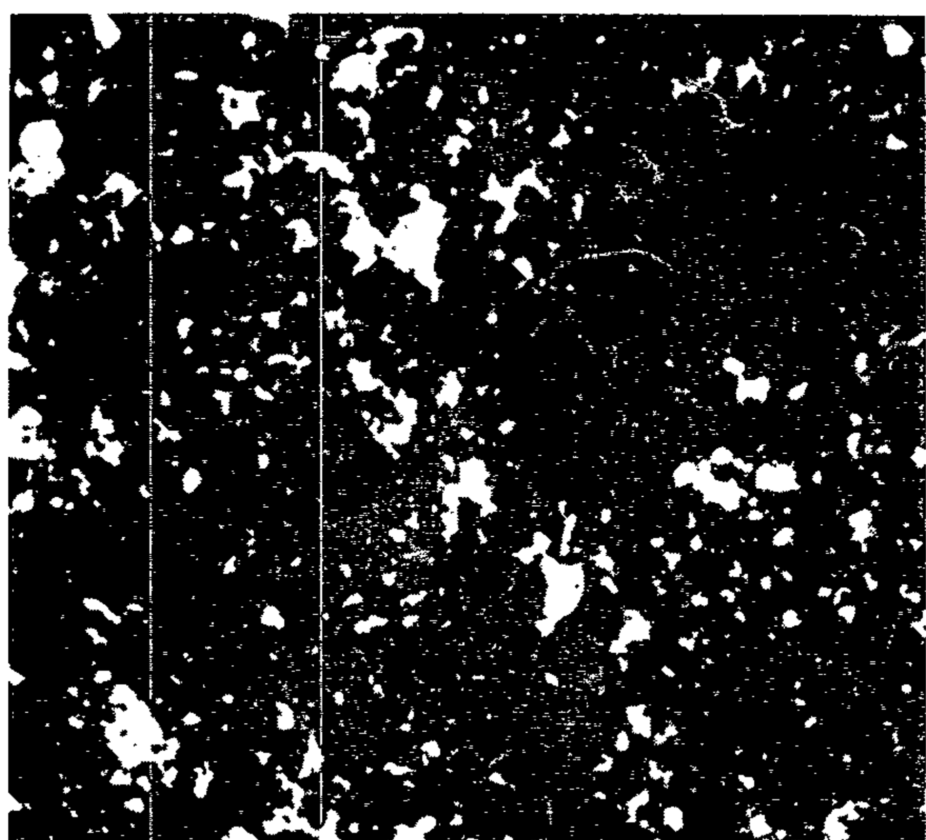


Fig. 1.

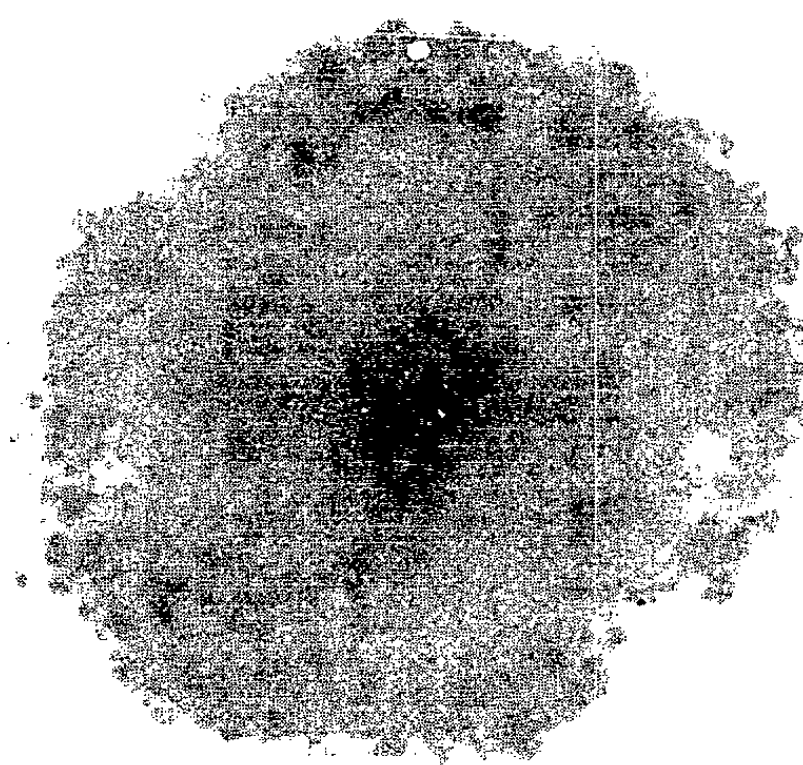


Fig. 2.

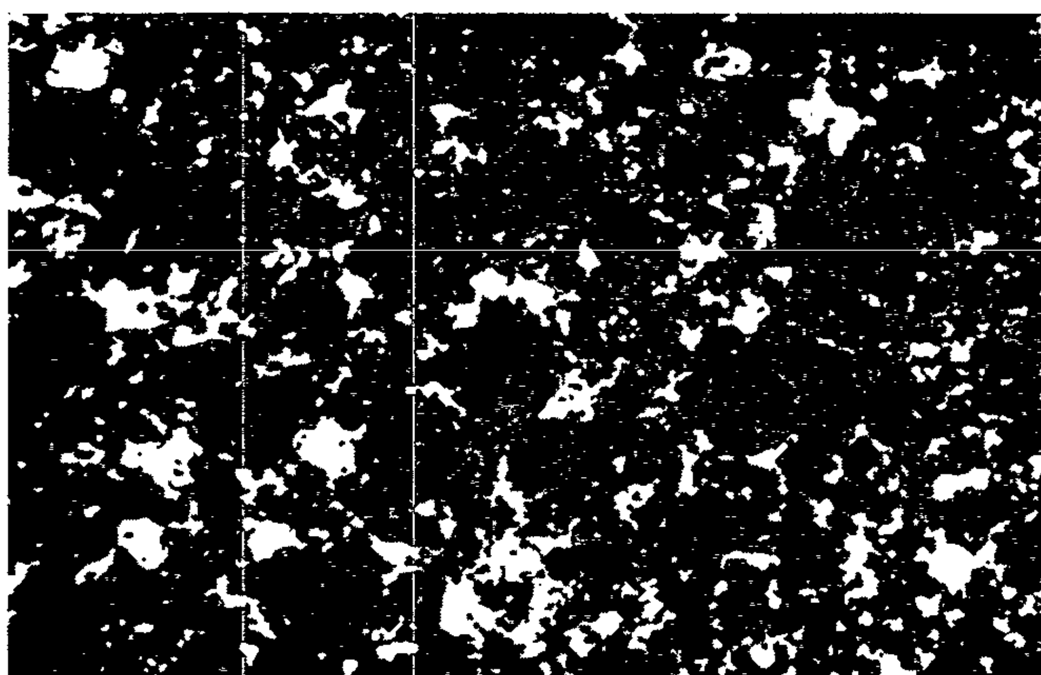


Fig. 4.

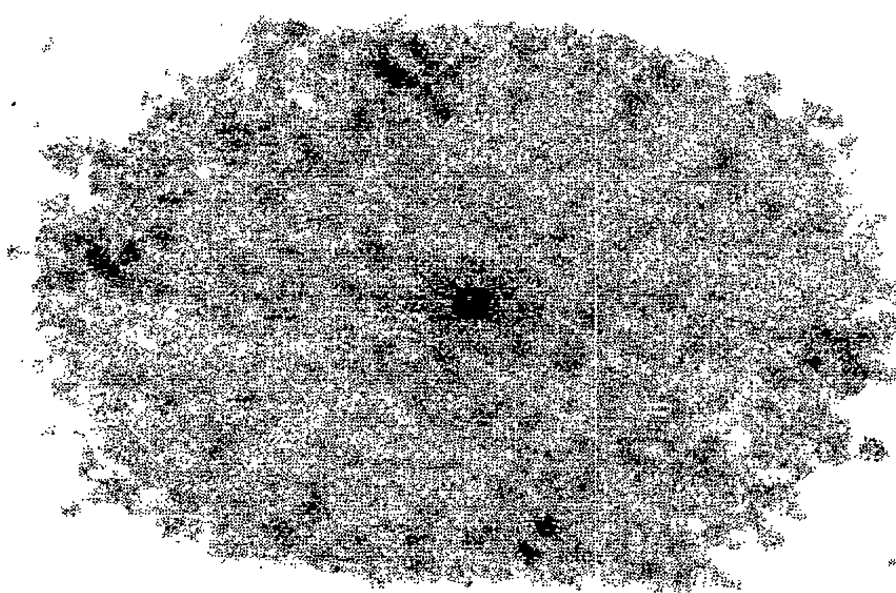


Fig. 5.

(Clichés J. Gorau et R. Bauer.)

des photographies précédentes sont respectivement reportés sur la figure 2 et sur la figure 5. Sur la figure 2, on voit apparaître un réseau comportant des rangées à peu près orthogonales et parallèles aux faces du parallélépipède qui correspondent aux directions des deux cassures les plus aisées. Sur la figure 4, on voit un réseau losangique dont les nœuds sont particulièrement nets au centre de la photographie; les rangées parallèles à la direction de cassure la plus malaisée n'apparaissent pratiquement pas. Dans les deux cas, l'équidistance des rangées réticulaires est de l'ordre de 5 mm. Il est pour le moins curieux de constater la concordance des plans de grande densité réticulaire avec les directions de cassure préférentielle. Il ne s'agit peut-être pas d'une règle générale, mais cette constatation s'avère fort utile quand on cherche à orienter les sections polies selon la direction des plans de grande densité réticulaire, opération indispensable si l'on veut obtenir des résultats interprétables.

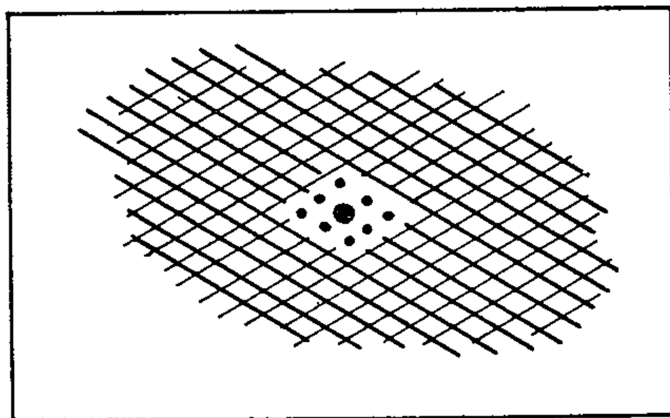


Fig. 6. — Report des rangées apparaissant sur la figure 5 (G × 1/5).

La disposition des feldspaths semble caractérisée par une maille multiple de celle qu'on vient de mettre en évidence en ce qui concerne le quartz. Son étude demande des sections polies de grande surface, difficiles à réaliser et à irradier, car le calcul de $p_S(u, v)$ doit être mené à partir de photographies comportant un grand nombre de mailles. Le contour des cristaux de plagioclase coïncide généralement avec la direction des rangées réticulaires. La disposition réticulée et périodique des cristaux d'une espèce donnée devient d'ailleurs visible, avec une certaine habitude, sur les clichés de phosphorescence.

Les périodicités observées impliquent l'existence d'une anisotropie texturale, apparemment liée aux directions préférentielles de cassure, dont il serait bon de tenir compte pour expliquer les propriétés mécaniques des roches ainsi que certains de leurs caractères géophysiques. D'autre part, il convient d'employer avec prudence les modèles mathématiques qui ramènent la répartition des cristaux au sein d'une roche à une distribution aléatoire, celle-ci s'avérant relativement ordonnée; cette remarque nous a conduit à reprendre sur des bases nouvelles l'étude de la variance de l'échantillonnage géochimique et de l'analyse modale au compteur de points. Les unités texturales correspondant à toute espèce minérale dont les

cristaux survivent à un processus métamorphique, avec ou sans transformation mais sans modification importante de leur nombre, peuvent constituer une jauge interne permettant de suivre les variations de volume survenant au cours du métamorphisme ([4]). La maille texturale tiendrait alors le rôle dévolu à la maille cristalline lors de l'étude des déformations élastiques d'un matériau. Nous montrerons ultérieurement que de telles études sont possibles, certaines méthodes permettant de déterminer avec une approximation suffisante la taille moyenne des unités texturales.

(*) Séance du 3 mai 1965.

([1]) Séminaires de la Schlucht, 25-29 septembre 1962.
([2]) R. Hosemann et F. N. Bagghi, *Direct analysis of diffraction by matter*, 1962, p. 47-60.
([3]) P. Leymarie et J. Gorau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4079.
([4]) R. Perrin et M. Roubault, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 976.

(*Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques du C. N. R. S., Nancy-Vandœuvre*, B. P., n° 682, *Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'allure et l'âge de la discordance pyrénéenne dans le bassin de Graus (province de Huesca, versant sud des Pyrénées).* Note (*) de M. **Jean-Louis Reille**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On sait que la discordance pyrénéenne permet souvent de distinguer sur le versant sud des Pyrénées une formation éocène plus ou moins intensément plissée d'une formation discordante appartenant à l'Éocène terminal ou à l'Oligocène (1). La région du bassin de Graus se prête d'autant mieux à l'étude de ces terrains que de nouveaux gisements de fossiles viennent d'y être trouvés de part et d'autre de la discordance, et que l'étude des séries sédimentaires et la cartographie de la région ont été entreprises.

1. Les formations discordantes. — Ce sont des terrains continentaux, détritiques et grossiers, qui sont connus dans la partie sud de la région étudiée, ainsi que dans sa partie nord-est, où ils forment les reliefs de la Sierra de Sis. Partout ils fossilisent des paléoreliefs, parfois imposants comme c'est le cas plus loin à l'Est vers Sosis, de sorte que leur base apparente a en divers points des âges différents. Nous rattachons à ces formations celles qui s'étendent sur quelques kilomètres carrés au Sud de la Sierra de Sis près des villages de San Esteban del Mall et de Cajigar. On trouve là, en discordance sur du « faux flysch » lutétien marin : *a.* un niveau de conglomérats et de grès d'épaisseur variable; *b.* un niveau d'assises lacustres lignitifères qui surmontent les conglomérats.

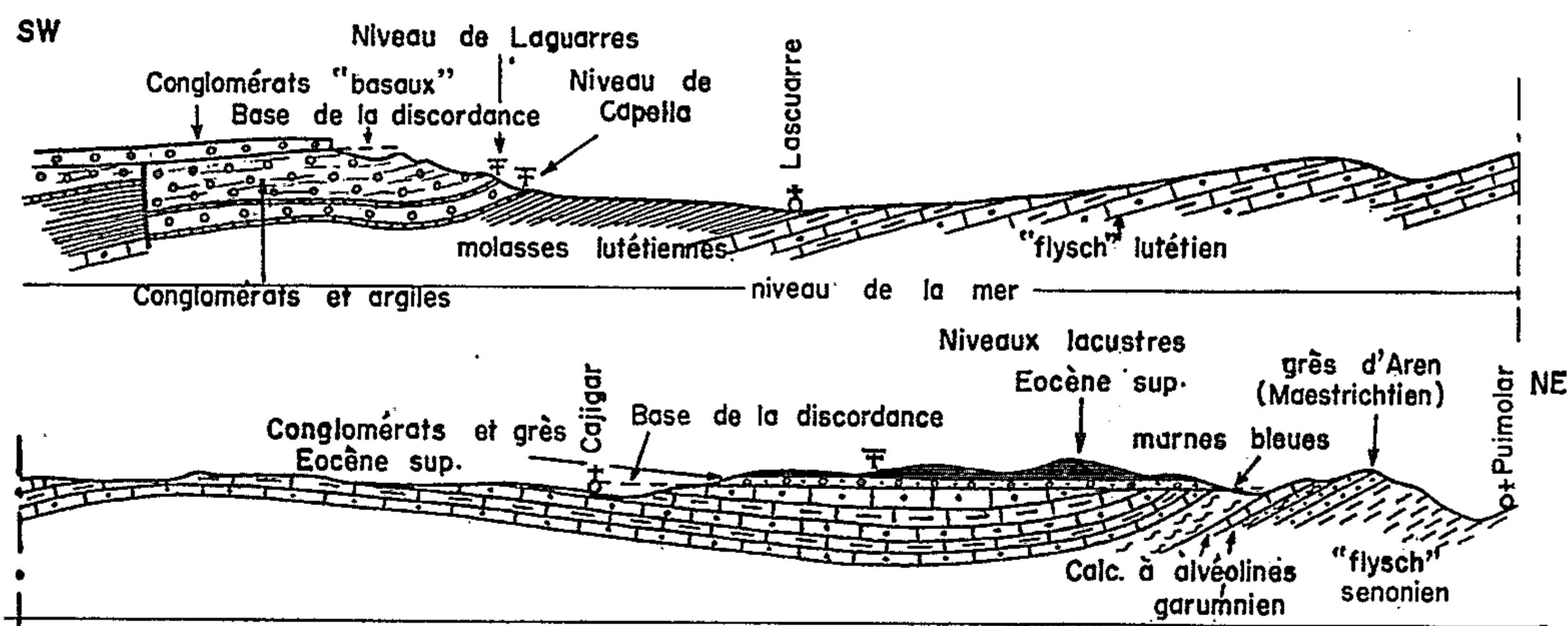
A. *Ancienne attribution stratigraphique des niveaux de Cajigar.* — La carte géologique au 1/200 000 de la province de Huesca et sa Notice (2) proposent les interprétations suivantes : 1° pour les conglomérats et les grès : il existe vers l'ouest des conglomérats appelés poudingues de Santa Liestra, interstratifiés dans le « flysch » lutétien marin; les conglomérats de Cajigar appartiennent à la même formation et sont donc d'âge lutétien; 2° pour les niveaux lacustres : ils sont d'âge ludien.

B. *Nouvelle attribution stratigraphique de ces niveaux.* — 1° Les conglomérats et les grès : L'assimilation des conglomérats de Cajigar aux poudingues lutétiens de Santa Liestra semble ne pas pouvoir être retenue. En effet, ces deux formations n'ont pas le même faciès, ni les mêmes caractères sédimentologiques. Les poudingues de Santa Liestra insterstratifiés dans le « flysch » lutétien conservent malgré leur granulométrie le caractère marin des formations qui les limitent. Ainsi on peut observer, entre les bancs de sédiment grossier, de petites intercalations de marnes à nummulites qui correspondent aux phases de sédimentation passive, c'est-à-dire « autochtone », et qui indiquent l'origine marine du dépôt. Rien de tel dans les conglomérats de Cajigar qui présentent au contraire les caractères de terrains continentaux. Ils sont par exemple fortement rubéfiés à leur base, comme on peut l'observer sur la route qui va de Cajigar aux mines de lignite avoisinantes. Nous y avons cependant ren-

contré des nummulites dans un banc de teinte ocre 0,50 m d'épaisseur, mais il est entièrement composé de tests manifestement « lavés » et donc remaniés à partir des formations éocènes érodées.

D'autre part, le « flysch » qui contient les poudingues de Santa Liestra est surmonté vers le Sud par une épaisse série de terrains semi-continentaux et continentaux du Lutétien terminal et du Bartonien. Si à Cajigar on attribue les conglomérats au Lutétien et les assises lacustres au Ludien, il faut admettre entre ces deux formations l'existence d'une lacune que le contexte exclut.

Enfin, on peut observer le passage continu des conglomérats de Cajigar à ceux de la Sierra de Sis qui sont les « conglomérats basaux » discordants, connus dans toute la région et notamment à Sosis.



La discordance observable à Cajigar est donc la même discordance majeure que celle de la Sierra de Sis et que celle de Sosis. Les poudingues considérés ne sont donc pas lutétiens.

2° Les assises lacustres : Les formations lacustres qui surmontent les poudingues et dont l'épaisseur est de l'ordre de 150 m sont essentiellement composées d'argiles et de marnes grises et jaunes, interrompues par des bancs de calcaires et de grès. Les couches de lignite se trouvent à la base et seules affleurent aujourd'hui quelques petites passées ligniteuses. Les observations qu'on peut faire sur les débris du crassier permettent toutefois d'avoir une idée des sédiments qui avoisinent les lentilles les plus épaisses. On y trouve des plaques de lignite et de calcaire ligniteux riches en débris de gastéropodes et contenant une notable quantité d'oogones de charophytes remarquablement conservés. L. Grambast a pu mettre en évidence l'appartenance de presque tous ces oogones à une espèce nouvelle du genre *Raskyella* Gramb. Ce genre, caractéristique de l'Éocène moyen et supérieur du bassin de Paris, n'y est pas connu à des époques plus récentes (³). Il reste hasardeux d'avancer un âge plus précis puisqu'il s'agit d'une espèce nouvelle. Néanmoins, l'association au genre *Raskyella*

du genre *Mædleriella* Gramb. achève de donner à cette flore un cachet typiquement éocène [3] et permet de limiter vers le haut l'âge de la formation. Les restes de vertébrés trouvés à Cajigar sont quelques dents de reptiles et un fragment de mâchoire de mammifère dont l'état de conservation n'a pas permis de détermination, mais dont la présence constitue un indice intéressant. D'après ce qui précède, nous pouvons attribuer avec certitude les conglomérats et les assises lacustres de Cajigar à l'Éocène supérieur.

2. Les formations antérieures a la discordance. — Le « flysch » marin lutétien est surmonté dans le Sud du bassin de Graus par des formations dont le caractère continental s'accentue de bas en haut, débutant par des sédiments d'allure molassique et se terminant par des conglomérats, et dans lesquelles s'intercalent deux niveaux lacustres lignitifères. Le niveau inférieur qui a été autrefois exploité à Capella, couronne la formation molassique. M. Crusafont y a découvert et étudié une faune de mammifères du groupe des Lophiodontidès, d'âge lutétien supérieur [4]. Du point de vue de la flore, nous n'y avons rencontré que quelques empreintes de charophytes indéterminables. Le niveau supérieur est situé dans la formation conglomératique à 200 m environ au-dessus du précédent. Au voisinage des mines de Laguarres, il a livré une faune de micromammifères qu'étudie actuellement J. L. Hartenberger qui y a déterminé les rongeurs des groupes des Gliridés et des Pseudosciuridés. Cette faune appartient à la zone de Robiac (Bartonien inférieur) [5]. C'est là le plus récent niveau daté situé sous la discordance. Sur lui repose une épaisse série de poudingues entrecoupés de couches argileuses et de quelques bancs de calcaire lacustre qui n'ont pas livré de fossiles. Le maximum d'épaisseur de ces formations est visible le long du Barranco de la Rivera dans la Sierra del Castillo de Laguarres. Ces terrains sont recouverts en discordance par les formations conglomératiques couronnant les reliefs qui limitent au Sud le bassin de Graus.

Les terrains dont il vient d'être question sont notés en Ludien sur la carte au 1/200 000 de la province de Huesca [2]. Cette attribution doit être révisée au profit du Lutétien supérieur et du Bartonien inférieur. Il paraît probable que les niveaux les plus élevés appartiennent encore au Bartonien.

3. L'allure de la discordance. — Dans la région de Laguarres-Capella, la discordance angulaire est inférieure à 10° et se manifeste par une disparition progressive des niveaux d'Est en Ouest sous les conglomérats discordants. De plus, les failles qui affectent les terrains « anté-discordance » et dont certaines ont un rejet dépassant la centaine de mètres, ne se prolongent pas dans la formation discordante. Pour l'affleurement de Cajigar la discordance est à l'Ouest de l'ordre de 15 à 20°. Elle est plus forte à l'Est où elle atteint par endroits 30 à 40°. Dans la région étudiée, si l'on excepte la partie Est de l'affleurement de Cajigar, elle est moins marquée qu'à Sosis. Cela tient à la situation plus méridionale du bassin

de Graus qui appartient à la zone des « dépressions intermédiaires », où les déformations tectoniques sont généralement restées assez faibles.

4. L'ÂGE DE LA DISCORDANCE. — La limite supérieure en était déjà connue par l'âge de la faune de Sosis qui appartient à la zone d'Euzet (Ludien inférieur) ([6]). La limite inférieure de l'âge de la discordance, datée Lutétien supérieur grâce à la faune de Capella, se trouve déplacée vers le haut grâce au nouveau gisement fossilifère de Laguarres, zone de Robiac, Bartonien inférieur. Les niveaux lacustres éocènes de Cajigar occupent par rapport à la discordance une position très semblable à ceux de Sosis, mais le problème de leur corrélation n'est pas encore résolu. En effet, les charophytes semblent manquer à Sosis et l'on n'a pas trouvé de vertébrés significatifs à Cajigar. On peut espérer qu'une recherche systématique de ces derniers permettra d'obtenir une datation qui serait du plus haut intérêt.

5. CONCLUSIONS. — 1° Le gisement de Cajigar qui nous a livré une flore de charophytes éocènes et les indices d'une faune de vertébrés offre un intérêt certain par sa position à la base des formations post-orogéniques discordantes et par les documents paléontologiques qu'il fournit à l'étude de terrains où ils se sont toujours révélés fort rares.

2° Comme on ne connaît pas encore de zone paléomammalogique bien caractérisée entre celle de Robiac et celle d'Euzet, on peut grâce au nouveau gisement fossilifère de Laguarres considérer que l'âge de la discordance pyrénéenne est fixé dans la région étudiée avec le maximum de précision actuellement possible.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. CRUSAFONT, J. F. DE VILLALTA et J. TRUYOLS, *Actes IIe Congrès intern. Ét. Pyrén., Luchon-Pau, Privat, Toulouse*, 2, Sect. 1, 1954, 1956, p. 39-53.

(2) E. ALASTRUE, A. ALMELA et J. M. RIOS, *Explicacion al mapa geologico de la provincia de Huesca*, escala 1/200 000, Madrid, 1957.

(3) L. GRAMBAST, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, n° 7, 1962, p. 207.

(4) M. CRUSAFONT et J. TRUYOLS, *Notas Com. Inst. Geol. Min. España*, n° 50, 1958.

(5) L. THALER, *Colloque du Paléogène*, Bordeaux, 1962; B. R. G. M., Paris, 2, n° 28, 1964, S. 985-989.

(6) M. CRUSAFONT, J. L. HARTENBERGER et L. THALER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3014.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

STRATIGRAPHIE. — *Présence de biohermes à Madréporaires dans le Crétacé supérieur des Martigues (Bouches-du-Rhône).* Note (*) de M. **Jean Philip**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La découverte de biohermes à Madréporaires, dans les calcaires à Rudistes du Crétacé supérieur des Martigues, permet de préciser, pour la première fois en Provence, la morphologie et la paléoécologie de ces édifices construits, et leurs rapports avec les sédiments encaissants.

Une analyse détaillée des formations à Rudistes du Crétacé supérieur des Martigues m'a permis de mettre en évidence des niveaux à Madréporaires qui semblent répondre à la définition des « biohermes », proposée par Cumings et Schrock ([1]) en 1928 et précisée par Cumings ([2]) en 1932 : « Structures d'origine strictement organique, qui ont la forme d'un récif, d'une butte, d'une lentille ou qui sont cisconscrites de toute autre façon, interstratifiées dans des roches de lithologie différente... ». En outre, ils possèdent une armature rigide bâtie pendant la période même de sédimentation et peuvent ainsi être assimilés à des calcaires véritablement construits ([3]).

Il est intéressant de replacer ces biohermes dans leur contexte géologique et d'en donner les caractéristiques essentielles.

1. Bioherme cénomanien. — On peut observer en bordure occidentale de la D. 5, au Sud des Martigues, la coupe suivante, de bas en haut :

1. *Urgonien.*
2. *Cénomanien* : sables jaunes et calcaires sableux à *Exogyra columba* (Lam.) et débris de Rudistes à canaux (2 m).
3. Calcaires compacts à débris de Rudistes à canaux très abondants et Radiolitidés plus rares (4 m).
4. Alternances de calcarénites sableuses (à débris de Polypiers et de Lamellibranches) et de joints sableux jaunes (3 m).
5. Calcaires ferrugineux à débris grossiers (Entroques, *Pectens, Alectryonia*) (1 m).
6. Sables jaunes (0,20 m).
7. Calcaire identique à 5. A la partie moyenne et au sommet du banc, apparaissent les premières colonies de Polypiers, décrites ci-après (2 m).
8. Après une passée peu épaisse (70 cm) d'argiles sableuses à *Alectryonia*, on observe le véritable niveau construit, dont la trame est constituée par des colonies non jointives de Madréporaires thamnastérioïdes (*Thamnasteria* ou *Synastræa*), en forme de lentilles biconvexes ou plan-convexes dont le diamètre peut atteindre 60 cm, et la hauteur 5 à 10 cm. Le ciment intercolonial est formé de débris de Madréporaires ou d'*Alectryonia*. Quelques joints ondulés parcourent la masse du bioherme (2 m).
9. Lumachelle à Radiolitidés (3 m).
10. *Turonien* : Sables et Grès.

L'extension latérale du bioherme ne paraît pas excéder une dizaine de mètres. Celui-ci passe rapidement à des formations calcaires à débris de Radiolitidés, Mélobésiées et fragments de colonies de Madréporaires remaniées. Ces niveaux périphériques renferment cependant quelques rares colonies de Madréporaires en place, toujours isolées.

2. Bioherme turonien. — Sur le bord Est de la voie ferrée, en gare de Lavéra, on observe, à la partie supérieure du Turonien, la succession suivante :

1. Calcaires à Entroques, débris de Mélobésiées, Lamellibranches, Térébratules et Foraminifères, alternant avec des sables et des grès roux. Cette formation se termine par un hard-ground.
2. Niveau de base du bioherme. Les colonies de Madréporaires sont rares et mêlées à des blocs assez volumineux de calcaires à entroques, probablement arrachés à la formation précédente. Le ciment est une calcirudite grossière à débris de Polypiers et de Mollusques (50 cm).
3. *Bioherme s. s.* à colonies de Madréporaires thamnastérioïdes voisins par leur morphologie et leur disposition de celles du Cénomanien de la D. 5. Le ciment qui les emballe est une calcirudite grossière pigmentée par de la pyrite de fer. Les colonies sont fréquemment perforées par des trous de lithophages. Des Rhynchonelles et des *Alectryonia* leur sont associées (4 m).
4. Sommet du bioherme. Colonies rares et souvent fragmentées, emballées dans une calcarénite compacte non réduite (3 m).
5. Lumachelle à *Durania cf. cornupastoris* (Des Moul.), Chætitidés, et colonie de Madréporaires fragmentés (Thanatocœnose).
6. Calcirudite grossière à débris de Mélobésiées.
7. Calcaire noduleux à débris passant progressivement à des calcaires compacts à *Vaccinites giganteus* (d'H. Firmas) caractérisant, d'après A. Toucas, le Coniacien.

Quelques faits importants peuvent être dégagés de cette coupe :

1° La comparaison des pendages des joints de base et du sommet du bioherme — abstraction faite du pendage dû à la tectonique et qui est ici de 30° — révèle la saillie que fait ce dernier au-dessus des couches environnantes.

2° L'abondance de la pyrite de fer diffuse et la granulométrie relativement grossière du ciment indiquent l'enfouissement rapide en milieu peu oxygéné de l'édifice construit.

3° La fragmentation et la raréfaction des colonies au sommet du bioherme, impliquent une turbulence assez forte dans la genèse de ce niveau.

Une seconde coupe, levée 20 m à l'Ouest de celle-ci, a montré la disparition du bioherme, remplacé par des calcaires à débris de Mélobésiées et Madréporaires, surmontés par des marno-calcaires pyriteux à Foraminifères et Échinides.

Conclusions. — Les biohermes de la région des Martigues présentent les caractéristiques suivantes :

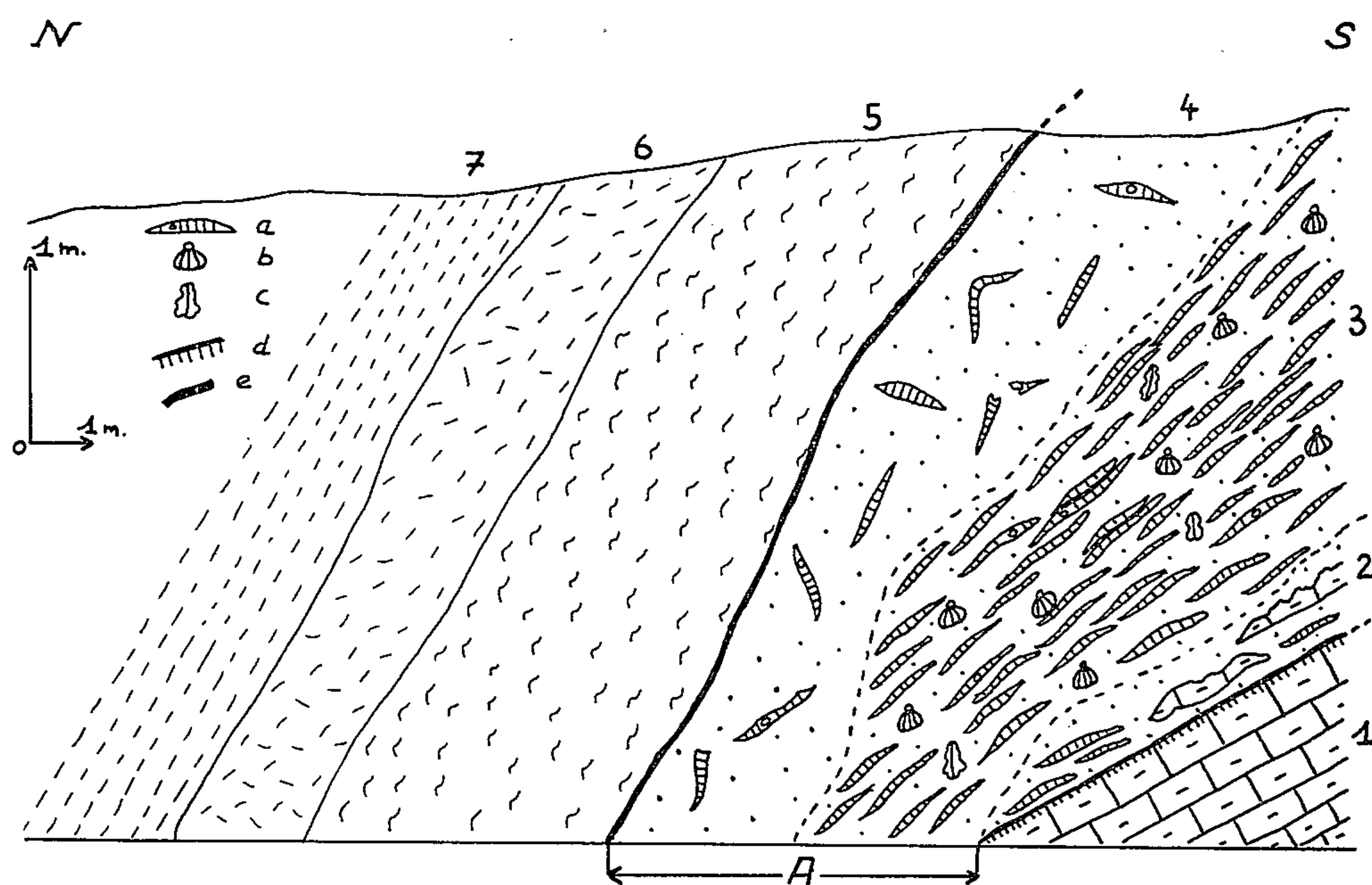
1° Ce sont des dômes ou des lentilles d'une dizaine de mètres de diamètre et de quelques mètres d'épaisseur, dont l'infrastructure est constituée par des colonies non jointives de Madréporaires, emballées dans un ciment biodétritique grossier.

Ce mode de gisement paraît exceptionnel, et le plus souvent, les colonies de Madréporaires ou de Stromatopores sont isolées au sein des formations à Rudistes.

2° L'association biologique du bioherme est à dominance presque exclusive de Madréporaires accompagnés de rares *Alectryonia* et Rhynchonelles, et perforés par des Lithophages.

3° Leur passage rapide, dans le temps et dans l'espace, aux formations à Rudistes semble la règle et peut s'expliquer par le jeu de la concurrence dans l'occupation du substratum.

4° La forme surbaissée des colonies suggère une adaptation à une bathymétrie peu profonde, à turbulence élevée, responsable probablement de l'arrêt de croissance des biohermes.



Coupe schématique du bioherme de la gare de Lavera.

1, calcaire à Entroques, grès et sables; 2, niveau bréchoïde de la base du bioherme; 3, niveau construit à Madréporaires; 4, niveau à Madrépores remaniés; 5, Lumachelles à Rudistes remaniés; 6, calcaires à débris de Mélobésiée; 7, calcaire noduleux à débris. — *a*, colonies de Madréporaires; *b*, Rhynchonelles; *c*, *Alectryonia*; *d*, Hard-ground; *e*, diastem important. — A. Bioherme S. S.

5° La sédimentation est de type carbonaté, parfois réducteur. L'épaisseur des niveaux construits est trop faible pour accorder à la subsidence un rôle majeur dans la genèse de ces derniers.

Des recherches en cours permettront de préciser le rôle exact de ces biohermes dans l'édification des formations à Rudistes du Crétacé supérieur provençal.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) E. R. CUMINGS et R. R. SCHROCK, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 39, 1928. p. 579-620.
(2) E. R. CUMINGS, *Ibid.*, 43, 1932, p. 331-352.
(3) P. RAT, *Thèse* (*Publ. Univ. de Dijon*, 18, 1959, P. U. F. p. 117).

(*Laboratoire de Géologie historique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

STRATIGRAPHIE. — *La transgression nummulitique dans les synclinaux d'Entrevaux et d'Agnère (Basses-Alpes).* Note (*) de MM. **Alphonse Blondeau** et **Robert Campredon**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les études entreprises sur la stratigraphie du Nummulitique des Alpes méridionales, subordonnées à la révision des Nummulitidés en cours, permettent d'apporter de nouvelles précisions sur l'âge de la transgression nummulitique dans les synclinaux d'Entrevaux et d'Agnère.

Synclinal d'Entrevaux. — Le gisement classique d'Entrevaux, étudié par J. Boussac ([1]), puis par A. F. de Lapparent ([2]), est situé sur la route du col de Félines. Les observations que nous rapportons ont été effectuées au long de la tranchée de la route conduisant d'Entrevaux à Champ. Le Nummulitique, discordant sur le Crétacé supérieur et le ravinant, débute par une calcarénite à débris d'Algues et d'Échinodermes, comportant localement des galets empruntés principalement au terrain subordonné. Dans ce niveau de base, *Nummulites striatus* Bruguière est très abondante, alors que *N. prefabianii*, représentée par des individus de petite taille, est très rare. Cette calcarénite passe à un calcaire détritique à Milioles et Échinodermes, dans lequel *N. striatus*, dont les formes microsphériques (B) représentent la variété *irregularis*, constitute 80 % de la population; *N. prefabianii* prend une plus grande importance. Au-dessus se développe un ensemble de calcaires bleus à Nummulites, Orthophragmines, Operculines; *N. striatus* var. *irregularis* se raréfie au profit de *N. fabianii* Prever. On note dans ces calcaires, l'apparition de *N. incrassatus* de la Harpe et *N. chavannesi* de la Harpe. Cette formation comporte, en outre, un niveau à *N. perforatus* de Montfort *type* et *N. perforatus* var. *bellardii* d'Archiac (formes A et B).

Au sommet, les calcaires gréseux renferment une abondante faune de Polypiers, Lamellibranches et Gastéropodes; les Nummulites, de petite taille, sont *N. striatus* Bruguière (rare), *N. incrassatus* de la Harpe (fréquente), *N. fabianii* Prever (très abondante) et *N. chavannesi* de la Harpe (commune). Ces termes passent insensiblement à des marnes gréseuses pétries de Discocyclines, Orthophragmines et Nummulites dont *N. incrassatus* de la Harpe associée à *N. bouillei* de la Harpe; *N. garnieri* de la Harpe est plus rare. Ces formations représentent, dans ce synclinal, les termes les plus élevés de la série nummulitique.

Synclinal d'Agnère. — La coupe, étudiée au Pont Noir, est celle décrite par J. Boussac ([1]). Le contact entre le Crétacé supérieur et le Nummulitique est masqué par les éboulis. Cependant, sur la rive droite du Var, on peut observer un conglomérat, à galets de Crétacé supérieur, dont le ciment renferme des débris d'Algues, des Milioles et de très rares *N. striatus* Bruguière (A). Au-dessus, se développe une calcarénite à rares *N. fabianii*

Prever, passant à un calcaire à *Lithothamnium*, Milioles et Orthophragmines, associées à *N. striatus* Bruguière et *N. fabianii* Prever. Au sommet, les calcaires renferment en abondance *N. fabianii* Prever, *N. chavannesi* de la Harpe, plus rarement *N. incrassatus* de la Harpe, associées à des Orthophragmines, Discocyclines et rares Milioles. Ces termes passent aux « marnes bleues », sans Nummulites, ni grands Foraminifères, terminant la série.

Conclusion. — La coupe d'Entrevaux-Champ montre la présence de *grandes Nummulites*, non remaniées, commensales de *N.* cf. *fabianii* associées à des Operculines et des Discocyclines.

Au Pont-Saint-Benoît, S. Jardine (3) cite la même association. Stratigraphiquement, il faut admettre, ainsi que l'avaient entrevu Y. Gubler, J. Flandrin et J. Sigal (4), que les niveaux à *N. striatus*, *N. prefabianii* et *N. perforatus* se situent dans l'Éocène moyen. Ainsi l'Auversien est intégré dans le Lutétien, dont il représente le sommet.

A Entrevaux, la transgression nummulitique est donc plus ancienne que ce qui était admis; il en est de même au Pont Noir où elle est d'âge Priabonien inférieur.

Nous pensons, d'autre part, qu'il faut, dans les Alpes-Maritimes, abandonner l'usage des termes Lédien et Ludien et ne conserver que ceux de Bartonien ou Priabonien, caractérisés dans les coupes de Biarritz ou de Priabona par la présence de *N. fabianii* et, à la partie supérieure, par *N. bouillei*, *N. chavannesi*, *N. incrassatus*.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. Boussac, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1912.

(2) A. F. de Lapparent, *Bull. serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 198, 1938.

(3) S. Jardine, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1957.

(4) Y. Gubler, J. Flandrin et J. Sigal, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1299.

(*Laboratoire de Géologie S.P.C.N., Faculté des Sciences, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e et Laboratoire de Géologie, Institut Scientifique, parc Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

TECTONIQUE. — *Présence d'anticlinaux à noyau keupérien dans la région de Gouhenans (Haute-Saône).* Note (*) de M. **Daniel Contini**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des anticlinaux à noyau keupérien sont signalés pour la première fois dans la région de Gouhenans en bordure de la faille de l'Ognon.

Le village de Gouhenans est implanté à l'angle nord-est des plateaux faillés s'étendant entre la Saône et l'Ognon. Ces plateaux sont limités à l'Est par une faille faisant partie du système de failles dit de l'Ognon et abaissant le Jurassique moyen au contact du Lias.

Cette faille de l'Ognon se divise dans cette région en plusieurs éléments. A Villersexel, il s'en détache une faille de direction Sud-Ouest — Nord-Est, abaissant le Lias contre le Trias moyen; il ne sera pas question de cette dislocation dans ce qui va suivre. Mais nous examinerons les failles qui, en direction Nord, passent dans la localité de Gouhenans et se poursuivent plus au Nord dans la vallée de l'Ognon.

Cette dernière région montre une structure géologique beaucoup plus compliquée qu'elle ne semble résulter de l'examen de la carte géologique de Montbéliard (2e édition). Selon cette dernière carte, la structure apparaît tabulaire. En réalité, elle est plissée, car les environs de Gouhenans montrent la présence de deux éléments anticlinaux.

Il est possible de distinguer les secteurs suivants :

1. Le secteur de Gouhenans en forme de lanière dont les couches essentiellement liasiques sont ordonnées autour d'un anticlinal à noyau keupérien.

2. Le secteur des anciennes Salines de Gouhenans autour d'un anticlinal à noyau keupérien présentant deux flancs formés de grès rhétiens.

3. Le synclinal de Villafans dont l'axe montre les calcaires ocreux du Sinémurien supérieur.

1. *Le secteur de Gouhenans.* — A l'Ouest de Gouhenans, les plateaux de Haute-Saône forment un monoclinal assez tranquille, s'inclinant en direction Sud-Ouest. Il est couronné des calcaires bajociens qui dominent un talus liasique. Selon la carte de Montbéliard au 1/80 000 (2e édition), ce Lias serait complet, jusques y compris à la base le calcaire à gryphées et le Rhétien. En réalité, ce sont les schistes bitumeux du Toarcien inférieur qui dominent les berges du Rahin. Au Nord de Gouhenans, le calcaire à Gryphées n'affleure donc pas à l'Ouest de la faille. Par contre, il affleure à l'Est de la faille, au lieudit « la Corvée du Breuil », et accuse un pendage de 40 à 50° vers l'Ouest.

On le retrouve à la sortie nord du village de Gouhenans, où nous avons relevé un pendage de 10° en direction Sud.

Entre ces deux points, affleure le Rhétien, le Keuper supérieur et la dolomie moellon du Keuper moyen; le tout dessinant un axe anticlinal orienté du Sud-Sud-Ouest au Nord-Nord-Est, anticlinal dissymétrique tronqué par deux failles.

En effet, la faille principale de Gouhenans, dont il a été question plus haut et qui passe quelques dizaines de mètres à l'Est du clocher de Gouhenans, où elle a une direction subméridienne, est accompagnée, 300 m plus à l'Est, par une seconde faille ayant sensiblement la même direction. On peut qualifier cette seconde faille de faille secondaire par rapport à la précédente. En effet, cette dernière juxtapose diverses couches du Lias inférieur et moyen, tandis que la faille principale abaisse en certains points le Jurassique moyen contre le Lias inférieur. C'est le cas notamment au point culminant de l'anticlinal au Nord de Gouhenans.

2. *L'anticlinal des Salines de Gouhenans*. — Les collines dominant à l'Ouest et au Nord-Ouest les salines de Gouhenans et les séparant du village sont formées de Keuper, coiffé par les grès rhétiens à fort pendage Ouest-Nord-Ouest. Ce pendage est de l'ordre de 20° en bordure de la route allant du village à la gare de Gouhenans.

Les sondages effectués par les salines de Gouhenans indiquent une dénivellation de 18 m vers l'Ouest-Nord-Ouest sur une distance de 150 m.

Dans les bois situés au Sud et au Sud-Est des Salines, les couches du Keuper et du Rhétien s'inclinent par contre vers le Sud-Sud-Est.

Il en résulte que les salines sont construites sur le Keuper inférieur, au cœur d'un anticlinal de direction Sud-Sud-Ouest — Nord-Nord-Est.

L'axe de l'anticlinal s'enfonce en direction Sud-Ouest et vers le passage à niveau de Villafans vient buter contre la faille secondaire de Gouhenans vue précédemment.

En direction Nord-Est, le mouvement anticlinal s'atténue.

3. *Le synclinal de Villafans*. — Le flanc sud-est de l'anticlinal précédent se retrouve au Nord de Villafans, où le Rhétien forme une surface structurale. Au Sud du village, il est recouvert par le Sinémurien.

Au Nord-Est de Villafans, le calcaire à Gryphées s'étend beaucoup plus vers le Nord et la colline « sur Saussure » est formée par les marnes lotharingiennes coiffées d'un petit placage de calcaire ocreux. Au lieudit « Sur Vanirot » le Sinémurien forme un placage à pendage Sud-Sud-Est, mais au Sud, vers les « Courbes Raies », les grès rhétiens remontent, dessinant un mouvement synclinal.

En bordure de la vallée du Rognon, l'importante couverture d'alluvions anciennes cache le flanc sud de ce synclinal. Ce flanc sud est limité par une petite faille visible à la sortie sud de Villafans. Cette faille, de faible rejet, a sensiblement la même direction que la faille allant de Villersexel à Moffans.

En conclusion : La région de Gouhenans présente une structure beaucoup plus complexe que celle figurant sur les cartes géologiques existantes.

La faille de Gouhenans est bordée par une petite faille secondaire. Le compartiment compris entre la faille de Gouhenans et la faille allant de Villersexel à Athesans et Moffans est compliqué par des bombements, en particulier deux bombements anticlinaux à noyau keupérien d'orientation Sud-Sud-Ouest — Nord-Nord-Est.

N. Théobald et D. Contini (1960) (1), ont déjà signalé des anticlinaux à noyau keupérien, plus au Sud, en bordure nord des collines pré-jurassiennes.

Il en existe encore d'autres au Sud-Ouest, en bordure de la faille de l'Ognon. Leur orientation est toujours Sud-Sud-Ouest — Nord-Nord-Est ou Sud-Ouest — Nord-Est.

Les anticlinaux de la région de Gouhenans sont les plus septentrionaux qu'on connaisse en bordure de l'Ognon.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) N. Théobald et D. Contini, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1092.

(*Laboratoire de Géologie stratigraphique, Faculté des Sciences, place Leclerc, Besançon, Doubs.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Nouvelle méthode d'analyse isotopique des zircons à l'état naturel.* Note (*) de M. **Charles Kosztolanyi**, transmise par M. Marcel Roubault.

Une nouvelle méthode d'analyse isotopique des zircons basée sur le caractère activateur de ces derniers a été mise au point au Laboratoire du Centre de Recherches radiogéologiques de Nancy. Elle permet, après une attaque acide directe d'une microquantité d'échantillon placée sur le filament d'une source à effet thermoionique, d'obtenir l'émission du plomb, du thorium, de l'uranium et de leurs oxydes. En raison de l'absence de traitement chimique préalable, les risques de pollution en plomb commun sont très réduits.

De nombreux auteurs (¹) ont utilisé la méthode aux plombs isotopiques pour la datation des zircons en vue de l'étude géochronologique des roches. Les échantillons sont traités chimiquement par des procédés longs et délicats et les nombreux réactifs employés entraînent obligatoirement une pollution de plomb commun.

L'auteur (²), au cours de ses travaux sur l'activation du filament d'une source thermoionique, a réussi à obtenir l'émission du plomb, du thorium, de l'uranium, ainsi que celles de leurs oxydes, à partir de zircons à l'état naturel déposés sur un filament activé au silicate de zirconium (²).

Le zircon étant lui-même un orthosilicate de zirconium (SiO_4Zr), il doit être capable théoriquement d'émettre le plomb, le thorium et l'uranium qu'il contient si les conditions suivantes sont réalisées :

1° l'échantillon reste fixé sur un filament métallique;

2° la substance couvrant le filament est réfractaire et présente une texture spongieuse;

3° les éléments se trouvant à l'intérieur du réseau cristallin sont libérés par une attaque.

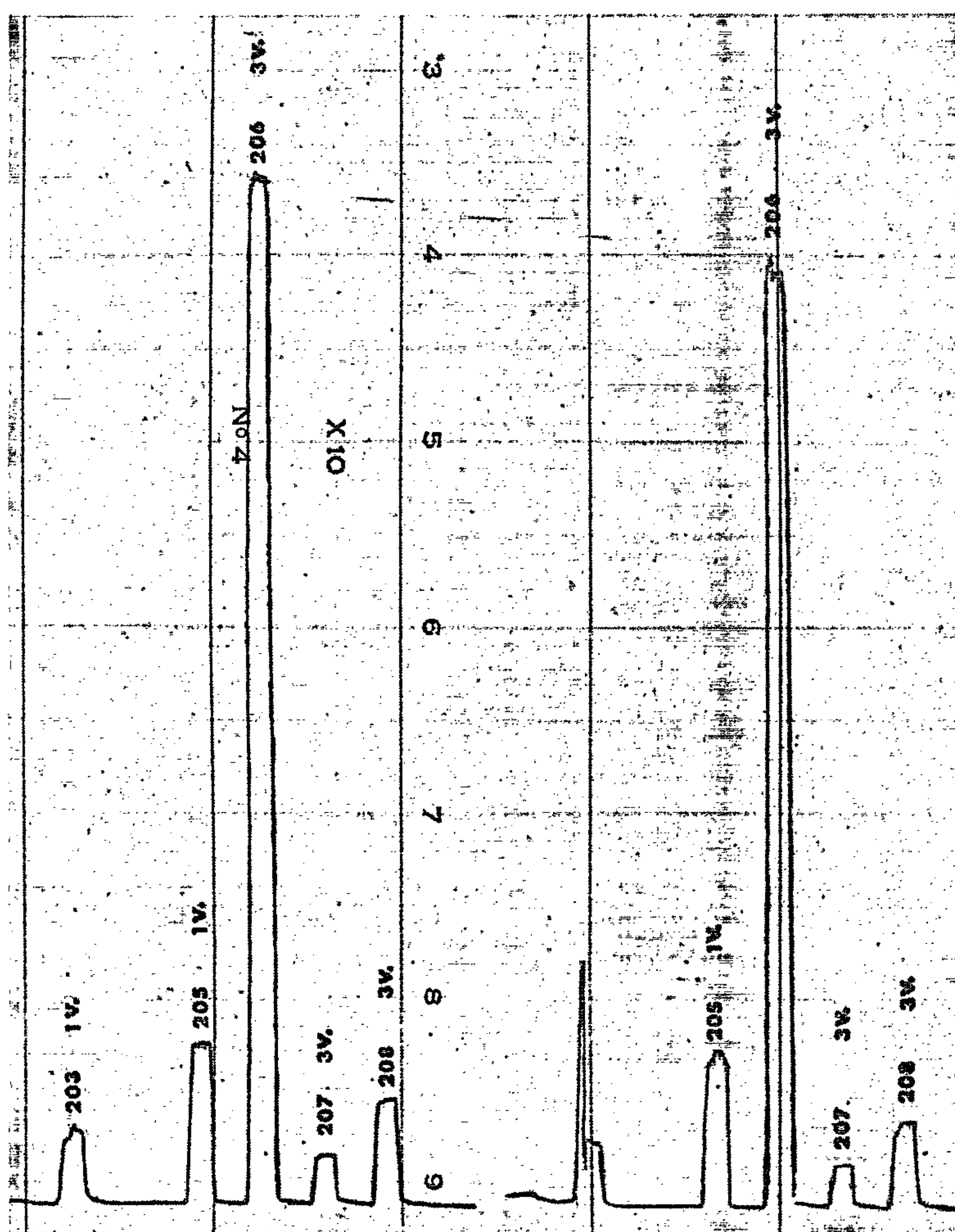
L'acide orthophosphorique est un ciment efficace entre un filament métallique et un échantillon solide. Le zircon est très réfractaire et très résistant aux agents chimiques, excepté quelques-uns, dont l'acide fluorhydrique.

Celui-ci donne avec les zircons du tétrafluorure de silicium (SiF_4), produit volatil, dont le départ ainsi que celui de la vapeur d'eau sont à l'origine de la formation d'une surface spongieuse. Au cours de cette attaque, le réseau cristallin du zircon est détruit.

Le zircon fixé sur le filament à l'aide d'un mélange d'acide orthophosphorique et d'acide fluorhydrique y adhère parfaitement. Au cours du chauffage du filament, une effervescence et un développement de fumées blanches peuvent être observés.

Le mode opératoire est très simple. Une goutte de l'ordre de 10^{-3} ml du mélange acide phosphorique-acide fluorhydrique 1 à 1 est posée sur le filament d'une source à effet thermoionique. L'échantillon sous forme

de poudre ou de fins cristaux est placé dans cette goutte à l'aide d'un fil de platine. Le filament est chauffé électriquement à 300-500°C jusqu'à ce que l'excès des acides soit évaporé et que la surface devienne blanche. Le filament garni est alors prêt à être introduit dans la source du spectromètre de masse.



Spectre de plomb radiogénique d'un zircon extrait d'un granite de la Clarté-Ploumanac'h. (Ces zircons font l'objet d'une étude de R. Coppens, G. Durand et M. Roubault au *Colloque international de Géochronologie*, Nancy, mai 1965.)

Le zircon traité de cette façon donne une émission intense et durable en plomb, en thorium et en uranium qui permet de déterminer facilement les rapports isotopiques et l'âge.

La quantité de zircon nécessaire pour une analyse isotopique du plomb est de l'ordre de 10^{-5} g, ce qui correspond à environ 10^{-9} g de plomb. Ceci permet d'analyser un à un les cristaux microscopiques se trouvant dans les roches.

Selon la garantie du producteur (Merck) la quantité de plomb contenue dans l'acide fluorhydrique est inférieure à 0,00008 % et celle contenue

dans l'acide orthophosphorique inférieure à 0,0002 %. La quantité d'acide nécessaire pour une analyse est de 10^{-3} g, ce qui apporte environ 10^{-9} g de plomb.

On a observé qu'au début de l'expérience, à une température du filament inférieure à 1000°C, le plomb commun introduit par les acides est émis. L'intensité de l'émission décroît rapidement avec le chauffage. Si bien qu'en élevant la température du filament au-dessus de 1200°C, le plomb radiogénique provenant du zircon est émis sous forme très pure. Par le procédé décrit, il est possible d'obtenir une émission contenant au minimum 95 % de plomb radiogénique (*fig.*).

Le spectre du thorium et celui de l'uranium apparaissent à une température plus élevée, à environ 1500°C.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Atlas CH 4, le filament employé était en rhénium.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) E. J. Catanzaro et J. L. Kulp, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 28, 1964, p. 87-124; S. Deutsch et L. T. Silver, *Summer Course on Nuclear Geology*, Varenna, 1960; P. Pasteels, *Thèse de Docteur en Sciences géologiques et minéralogiques*, Bruxelles, septembre 1964; L. T. Silver, *Nuclear Geophysics*, Proc. Conf. 1962, woods Hole, Mass., NAS-NRC. 1075, 1963, p. 34-42; L. T. Silver, in *Radioactive Dating*, Proc. Symp. Athen 1962, Int. Atomic En. Ag., Vienne, 1963, p. 279-287; G. R. Tilton, G. L. Davis, G. W. Wetheril et L. T. Aldrich, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 1957, p. 360-371.

(2) Ch. Kosztolanyi, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Nancy, 1964.

(3) J. H. Boer, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1927, p. 1256.

(*Centre de Recherches radiogéologiques.*
B. P. 452, *Nancy.*)

PÉDOLOGIE. — *Croûtes des sols battants des terrasses de la Garonne.* Note (*) de M. **Joset Bernot**, présentée par M. Jean Wyart.

L'effet de battance conduit à la formation de croûtes superficielles; ces croûtes possèdent une structure particulière en relation avec leur imperméabilité vis-à-vis de l'eau.

L'état motteux correspondant à un bon état physique de la terre ne se conserve que difficilement dans les boulbènes battantes des terrasses de la Garonne. La dégradation se manifeste par la séparation des éléments siliceux des autres constituants.

Dans une étude ancienne Muntz et ses collaborateurs ont décrit les propriétés physiques essentielles de ces terres ([1]). Il n'en reste pas moins que certains phénomènes comme la battance de ces sols peuvent être examinés sous un angle nouveau.

Après des pluies violentes sous l'action desquelles les mottes se délitent, la surface du sol se couvre partiellement de croûtes d'épaisseur variable, de moins de 1 mm à plus de 1 cm. Cet effet de battance s'accentue sur sol nu ou insuffisamment protégé par la végétation et contribue à la stagnation de l'eau en surface.

L'étude de la formation de telles croûtes a été abordée par plusieurs auteurs, en particulier en France par Hénin et coll. ([2]). De notre côté, nous allons examiner la structure ([3]) de ces croûtes et étudier leur comportement vis-à-vis de l'eau.

Elles sont essentiellement siliceuses, de couleur gris blanchâtre, parfois recouvertes d'une mince pellicule compacte enrichie en argile et en matière organique qui leur communique une couleur plus foncée. Cette pellicule obstrue en surface les pores existant entre les grains siliceux et ne pourra qu'accentuer le caractère d'imperméabilité de la croûte.

Nous présentons ici des observations qui portent sur des croûtes normales, c'est-à-dire sans pellicule. Elles sont prélevées *in situ* le plus soigneusement possible dans un état d'humidité qui leur confère une certaine élasticité.

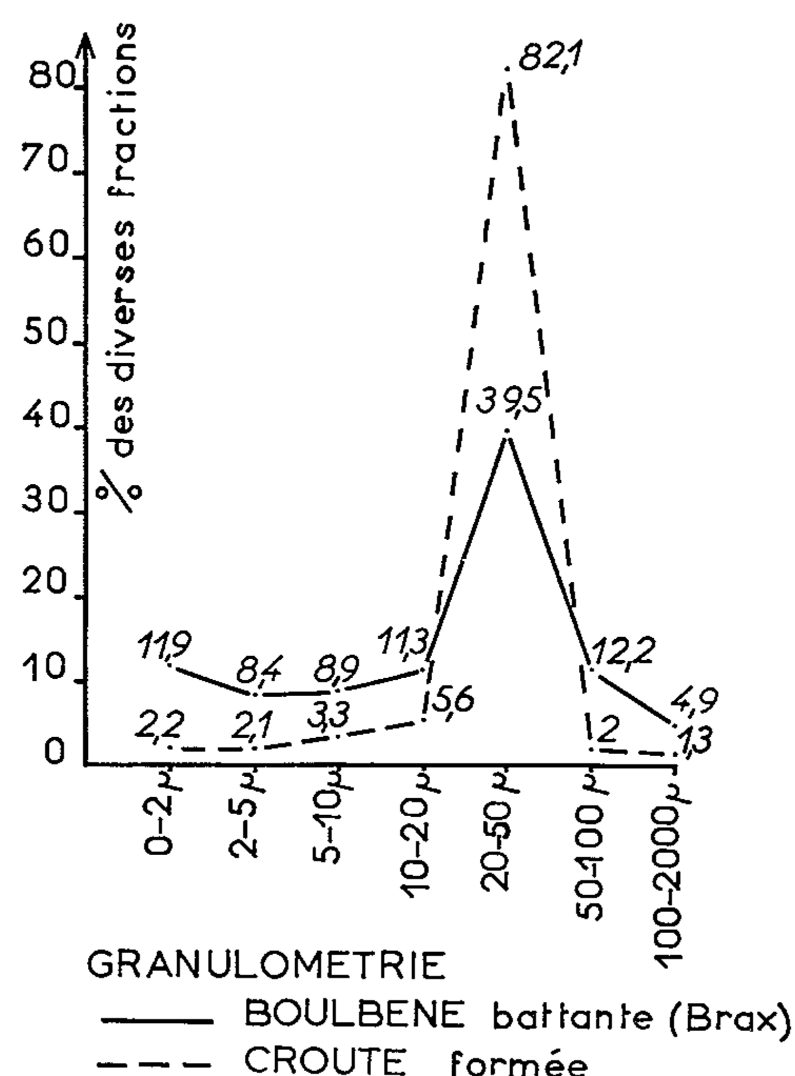
Il faut éviter toute cassure éventuelle et conserver pendant le transport l'intégrité de l'architecture primitive. La dessication se terminera normalement au laboratoire.

A l'œil nu un état lamellaire prononcé apparaît; il est composé d'une multitude de couches ou lits de grains siliceux. L'examen au microscope à faible grossissement décèle une structure poreuse. Les particules sableuses plus ou moins arrondies, réunies dans chaque lit, sont organisées en une sorte de mosaïque. De ce fait la porosité reste importante, plus d'un tiers du volume total.

Un tel assemblage granulaire peut être modifié partiellement suivant les conditions d'humidification, de ressuyage des sols et probablement

aussi de leurs variations thermiques. D'après nos observations la perturbation créée dans la structure provient de remontées de bulles d'air qui viennent crever à l'intérieur de la croûte en voie de formation, y produisant des vides de forme globulaire.

Les croûtes que nous avons étudiées ont un rapport silice/sesquioxydes de l'ordre de 9, et du point de vue granulométrique les éléments sableux sont compris entre 20 et 50 μ. Cette granulométrie particulière découle de la granulométrie générale de ces sols battants. Le graphique ci-joint



des courbes granulométriques de la croûte et de la terre sous-jacente en est une preuve. Nous avons adopté en abscisses un intervalle unité entre les limites granulométriques retenues et en ordonnées les points correspondant aux pourcentages de ces diverses fractions. Le fait de passer ici de 39,5 à 82,1 de particules comprises entre 20 et 50 μ reste effectivement dû à une destruction superficielle des agrégats. L'étude physique portant sur 10 boulbènes typiques montre que la stabilité structurale déterminée par la méthode de Hénin est très faible; l'indice d'instabilité S varie de 2 à 6,5 et le coefficient de perméabilité de 1,5 à 3 cm/h. Par ailleurs on constate que la fraction granulométrique 20-50 μ caractéristique essentielle de tels sols est prédominante, allant de 34,6 jusqu'à 53,2 %.

Les croûtes sont pauvres en matière organique, moins de 0,5 % et en éléments inférieurs à 2 μ : 2 à 3 %. Cette fraction fine 0-2 μ est peu active, car, en plus des minéraux argileux, kaolinite et illite, elle renferme une quantité notable de quartz mis en évidence par les méthodes d'investigation minéralogique.

Malgré le manque de liant colloïdal et la présence d'un squelette fortement siliceux, les croûtes possèdent des propriétés particulières vis-à-vis de l'eau. Elles absorbent l'eau avidement, se saturent en gonflant dans toutes les directions. Ce gonflement peut atteindre la moitié de l'épaisseur primitive de la croûte sèche. Au maximum de gonflement la percolation paraît se faire très difficilement. Une certaine masse d'eau est fortement retenue conduisant à l'imperméabilité presque totale. Un arrangement eau-particules s'est produit qui dépend de l'agencement granulaire propre à ces croûtes. Ce phénomène rhéologique complexe peut dépendre en partie de la polarité des molécules d'eau ; avec certains liquides comme l'alcool et le dioxane de polarité plus faible, le gonflement et l'imperméabilité sont très réduits sinon nuls.

Les propriétés hydriques de ces croûtes sont en relation directe avec leur structure; celle-ci étant modifiée, les propriétés le seront aussi. C'est ainsi que les croûtes à structure présentant de nombreux vides globulaires ne gonflent pas ou très peu par humectation et saturation à l'eau distillée. Leur perméabilité bien que réduite est cependant appréciable.

Pour des croûtes identiques provenant d'une boulbène typique de la région de « Pibrac », nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Perméabilité des croûtes (K_x en cm par x mn).

	K_{30}.	K_{60}.	K_{90}.
Eau....................	0,06	0,12	0,18
Alcool..................	0,125	0,26	0,41
Dioxane................	0,23	0,49	0,68

Il est intéressant de constater que ces mêmes croûtes désagrégées et réduites en leurs éléments inférieurs à 50 μ, c'est-à-dire correspondant à un effondrement de l'agencement primitif des particules, offrent une perméabilité à l'eau plus élevée, soit ici $K_{30} = 1,51$ et $K_{60} = 2,85$.

Il est très difficile de mesurer la perméabilité à l'eau d'une « croûte typique » à cause de son gonflement et des forces mises en jeu. Dans les conditions de mesure la croûte est enserrée, le gonflement provoque des fissures de plus en plus grandes, l'assemblage des éléments siliceux est rompu et la croûte se délite.

Certains auteurs ont cherché à mettre au point une méthode générale d'étude de perméabilité des croûtes ([4]). A ce sujet signalons que les croûtes qu'ils ont obtenues au laboratoire par action de pluie artificielle ne s'apparentent pas exactement aux croûtes que nous étudions. Il existe en outre différents types de croûtes suivant la nature du sol, en Belgique par exemple les croûtes formées dans la région poldérienne argileuse se différencient nettement des croûtes de la région limoneuse ([5]).

Loin d'avoir élucidé les phénomènes qui entrent en jeu dans les croûtes des sols particulièrement battants, nous avons acquis néanmoins la certitude que ces formations de dégradation possèdent une structure propre qui commande directement leurs propriétés physiques.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) A. Muntz, L. Faure et E. Laine, *Rapports entre la constitution physique des terres et la distribution des eaux d'arrosage* (*Annales*, Direction de l'Hydraulique, fasc. 36 *bis*, 1907, p. 178).

(2) S. Hénin, A. Feodoroff, R. Gras et G. Monnier, *Le profil cultural*, S. E. I. A., Paris, 1960, p. 96-100.

(3) Le mot « structure » est employé ici pour désigner la manière dont les éléments siliceux de la croûte sont arrangés entre eux.

(4) D. S. Mc Intyre, *Soil Science*, 85, nº 4, 1958, p. 185-189.

(5) L. de Leenheer, *Bull. Inst. Agron. et Stat. Rech. Gembloux*, 26, nºs 1-3, 1950, p. 18-26.

(*Laboratoire de Chimie agricole,*
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de pistes de Vertébrés dans le Permien, le Trias et le Lias inférieur, aux abords de Toulon (Var) et d'Anduze (Gard).* Note (*) de M. **Paul Ellenberger**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les diverses dalles à pistes découvertes par l'auteur, révèlent un remarquable parallélisme avec celles du Stormberg de l'Afrique du Sud; elles reflètent l'explosion polyphylétique des Dinosauriens, d'emblée quadrupèdes et bipèdes associés, puis l'élimination apparente temporaire des formes non bipèdes au début du Lias, en Europe occidentale.

Il nous a été possible de découvrir récemment dans le Midi de la France une succession presque ininterrompue de pistes fossiles de Vertébrés allant du Permien (« Saxonien » rouge) à l'Hettangien inclus, ceci aux abords de Toulon (série du cap Sicié à Sanary-sur-Mer). Seul l'étage du Keuper (au sens français usuel) n'en a fourni aucun vestige. Mais cette lacune est complétée par des pistes que nous avons trouvées, toujours durant l'année 1964, dans le Keuper de la région d'Anduze (Gard). Une description plus détaillée de ce matériel sera donnée ailleurs.

a. Pistes de la région de Toulon et Sanary-sur-Mer. — 1° *Permien.* — Le Permien de la boutonnière tectonique au Sud de la Seyne nous a livré diverses traces individuelles de Vertébrés de taille petite ou moyenne, tétradactyles ou pentadactyles, ainsi que de nombreuses pistes d'Arthropodes de types divers, sur des dalles gréseuses et des plaquettes rouges à gouttes de pluie.

2° *Werfénien.* — Au cap du Baou Rouge près de Sanary-sur-Mer, nous avons découvert d'assez nombreuses traces (près de 100), les unes lacertoïdes et salamandriformes, d'autres du type *Cheirotherium.*

3° *Muschelkalk.* — Toujours à Sanary-sur-Mer, nous avons observé au Sud de l'anse de Port-Issol des traces, assez frustes, apparemment tétradactyles, sur la surface d'un banc de calcaire dolomitique (quatre ou cinq empreintes); cet étage appelle de plus amples recherches.

4° *Rhétien.* — La longue ligne de falaises au Nord de l'anse de Port-Issol est formée, à l'Est, de bancs rhétiens subverticaux à *Avicula contorta* et dents de Poissons; nous y avons observé, vers le sommet, quelques empreintes isolées très belles de Dinosauriens bipèdes (B sur la figure), à deux ou à trois doigts visibles. L'une est très voisine du type « *Eubrontes* » du Connecticut.

5° *Hettangien.* — Un peu à l'Ouest, dans les falaises dolomitiques de la Cride, nous avons découvert des dalles, en situation renversée à très fort pendage, parfois à ripple-marks ou mud-cracks, couvertes de contre-empreintes, tantôt frustes sur certaines plaques, tantôt plus nettes (C). L'une d'elles comporte environ 70 traces, une autre 95, la puissance des



dalles dolomitiques à pistes dépassant 30 m. Toutes ces pistes appartiennent à des Dinosauriens bipèdes typiques, tridactyles (deux ou trois formes distinctes au moins), à griffes très différenciées.

b. PISTES DE KEUPER DES ENVIRONS D'ANDUZE. — Nous avons observé quelques pistes d'Arthropodes dans le Trias inférieur d'Anduze (Prafrance)

et quelques traces de Dinosauriens tridactyles dans de grandes dalles dolomitiques hettangiennes à Corbès (en cours d'étude). Mais surtout, les Marnes irisées contiennent des intercalations de grès arkosique, plus ou moins grossier, dolomitique ou non. A la surface de tels lits gréseux, nous avons découvert des pistes de Vertébrés, formant une association très nouvelle. Les traces sont en creux, bien plus rarement à l'état de sous-empreintes en relief. Un premier gisement (75 traces observées à ce jour) correspond à des dalles dans le lit du Gardon de Saint-Jean, au Sud de Corbès (quelques empreintes sont figurées ci-contre : A, 1-2, 4-6); le second au sommet d'une barre formant cascade dans le ravin affluent du Gardon, à l'Est de Corbès (29 traces; exemple : A, 3 et 7). Bien que les dalles à pistes soient assez mal dégagées, on peut déjà se rendre compte de la grande variété des traces. Les unes sont celles de Dinosauriens bipèdes; ces empreintes tridactyles sont de types et de dimensions variés (plus de cinq formes). D'autres, tout à fait différentes, présentent un très grand intérêt. Pour autant que la conservation des traces permette de l'affirmer, il s'agit pour une part de gros vertébrés, probablement plantigrades à sole pédieuse, dont les quatre doigts visibles sont plus ou moins réunis à l'avant en une sorte de « pied d'éléphant » festonné (A, 6 et 7), mais apparaissent parfois dégagés (A, 5). Leur bipédie apparente fréquente impliquerait une démarche lourde et gauche en station debout, ou peut aussi n'être qu'une simple apparence résultant de la moindre conservation des traces du train avant plus léger (A, 7). Enfin une assez grosse trace isolée sur un banc plus ancien, montre un pied semblable mais avec le premier doigt nettement écarté de la sole pédieuse. La situation stratigraphique de ces dalles gréseuses découle clairement d'un levé banc par banc minutieux effectué en compagnie de François Ellenberger, dans le ravin à l'Est de Corbès. Dans cette coupe (hachée de petites failles), le banc principal à pistes surmonte 15 m visibles de marnes irisées. Il est séparé des grès de base du Rhétien fossilifère par 25 m environ de marnes bariolées souvent sableuses, comprenant en leur milieu un niveau qui nous a fourni des Esthéries dans un remarquable état de conservation : *Euestheria minuta* Von Zieten et *Pseudoasmussia destombesi* Defretin (dét. Mme S. Defretin), association connue du Keuper *s. str.*

c. Conclusions. — En attendant que le Muschelkalk ait livré de meilleures empreintes, c'est au Keuper *s. str.* qu'on voit, dans cette succession presque continue de faciès à pistes, apparaître soudain les Dinosauriens bipèdes tridactyles; on retrouve ensuite, presque identiques, leurs traces au Rhétien et à l'Hettangien, où elles sont exclusives. Au contraire au Keuper elles sont accompagnées de grosses et lourdes formes énigmatiques, dont l'architecture du pied était totalement différente.

Ces faits offrent un parallélisme frappant avec ce que nos recherches ichnologiques au Basutoland (Afrique du Sud) depuis 1953 ont révélé ([1]) :

au Molteno (sommet du Trias moyen ou base du Trias supérieur) apparaissent brusquement, révélés par leurs pistes tridactyles, des Saurischiens bipèdes à griffes très marquées. Ils sont alors associés à des formes tétradactyles à griffes émoussées, plantigrades, parfois quadrupèdes francs à sole pédieuse. Ces dernières formes devaient être des Prosauropodes et même des Sauropodes archaïques; leurs pistes et leurs restes osseux disparaissent totalement de la scène peu avant le niveau à *Tritylodon*, soit probablement vers le début du Rhétien, alors que les pistes bipèdes persistent sans la moindre modification.

Ainsi en France tout comme en Afrique du Sud, l'échelle des pistes fossiles reflète, d'une manière certes partielle mais originale et très instructive, l'évolution initiale polyphylétique des Dinosauriens.

Ils apparaissent brusquement, déjà extrêmement différenciés; puis les lignées quadrupèdes disparaissent, émigrés on ne sait où, provisoirement, à l'aurore du Jurassique.

On peut enfin remarquer que ces nouvelles trouvailles ichnologiques en France viennent compléter, en la prolongeant dans le temps, celle que nous avions faite, en 1958 (avec F. Ellenberger) de nombreuses pistes de Vertébrés dans le Saxonien de Lodève ([2]), qui ont été si bien décrites en 1963 par Heyler et Lessertisseur ([3]). Jusqu'alors on connaissait surtout les divers gisements à *Cheirotherium* du Grès bigarré triasique. Ensuite furent signalées par L. Thaler ([4]) les pistes dinosauriennes tridactyles trouvées à Lodève par Bessière et à Saint-Laurent-de-Trèves par Monod; F. Ellenberger et Y. Fuchs ont décrit une piste dans le Lotharingien de Merdans près Sévérac-le-Château. Ceci sans parler des pistes postliasiques. Il semble que la France devienne ainsi désormais à son tour, après le Connecticut et le Basutoland, une terre d'élection pour une vision ichnologique nouvelle de cette phase capitale dans l'évolution des Vertébrés, qui a pris place entre le Permien et le Lias.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) F. et P. Ellenberger, *Le gisement de Dinosauriens de Maphutseng* (*C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 99-101); *Sur une nouvelle dalle à pistes de Vertébrés découverte au Basutoland* (*Ibid.*, 1960, p. 236-237).

([2]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 437.

([3]) Heyler et Lessertisseur, *Pistes de Tétrapodes permiens dans la région de Lodève* (*Hérault*) (*Mém. Muséum Hist. nat. de Paris*, 11, fasc. 2, 1963, nouv. sér., série C, p. 125-221, 48 figures, 12 planches).

([4]) L. Thaler, *Empreintes de pas de Dinosaures dans les dolomies du Lias inférieur des Causses* (note préliminaire) (*C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 190-192).

(*Masitise, P. O. Quthing, Basutoland.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les* Fucus *et la formation de l'écume marine.* Note (*) de MM. **Toshiro Hidaka** et **René Baudoin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Si de l'écume marine, semence d'Ouranos répandue en mer, naquit Aphrodite, comme le veut la mythologie grecque, l'observation montre qu'elle est un facteur écologique très important : poussée par le vent sur la plage mouillée elle véhicule des mollusques de petite taille, elle englue nombre d'insectes des rivages, diminue la flottation liée aux phénomènes de surface, salit ce qu'elle mouille, et en se formant contribue à l'édification des structures bulleuses, asile d'organismes d'origine terrestre en milieu intertidal.

Le moussage des eaux marines est particulièrement intense à la frange du flot déferlant sur les plages de sable et sur les rochers couverts d'algues.

Expérimentalement le moussage s'obtient par agitation d'eau à tension superficielle (t. s.), abaissée par la présence de corps s'adsorbant à la surface libre de l'eau.

Les eaux marines, par leurs ions minéraux, devraient avoir une t. s. plus élevée que l'eau pure à même température et donnée par la formule de Flemming et Revelle, mais A. Berget a mesuré une tension plus basse et R. Baudoin [1] a même vu qu'elle était inférieure à celle de l'eau douce; la t. s. de l'eau d'écume est encore plus basse (ordre de grandeur de l'abaissement : 20 dynes/cm), par rapport à celle de l'eau de mer non écumeuse.

L'eau de mer et surtout l'eau écumeuse renferment un ou plusieurs corps responsables de l'abaissement observé.

L'essuyage superficiel avec du papier de soie (technique de Devaux) fait remonter immédiatement la t. s. jusqu'à une valeur proche de la valeur théorique; puis on voit la t. s. baisser exponentiellement en fonction du temps. La valeur finale est supérieure à la t. s. initiale (avant l'essuyage) (*pl.* 1, courbe 1).

La ou les substances actives se partagent suivant un équilibre dynamique entre la phase adsorbée en surface (film tensioactif) et la phase dissoute et l'effet peut encore s'observer deux mois après le prélèvement.

L'agitation de la surface fait immédiatement et temporairement remonter la t. s.

Le film doit donc être solide et se disloquer par agitation puis se reconstituer au repos.

Dans la nature, le flot mettrait en solution les substances tensioactives, les bulles les capteraient et les accumuleraient en surface (*pl.* 2).

L'origine biologique de ces corps fut admise comme hypothèse; c'est le point étudié dans ce travail.

Partant du moussage du flot baignant les *Fucus*, nous avons utilisé ces derniers (*F. vesiculosus* et *F. serratus*) pour essayer d'établir le bien-fondé de cette opinion.

Qualitativement, soit une surface d'eau de mer ou d'eau douce propre (essuyages répétés), talquée; si on la touche avec l'extrémité d'un thalle, on voit toujours une tache circulaire d'où le talc est chassé, s'élargir

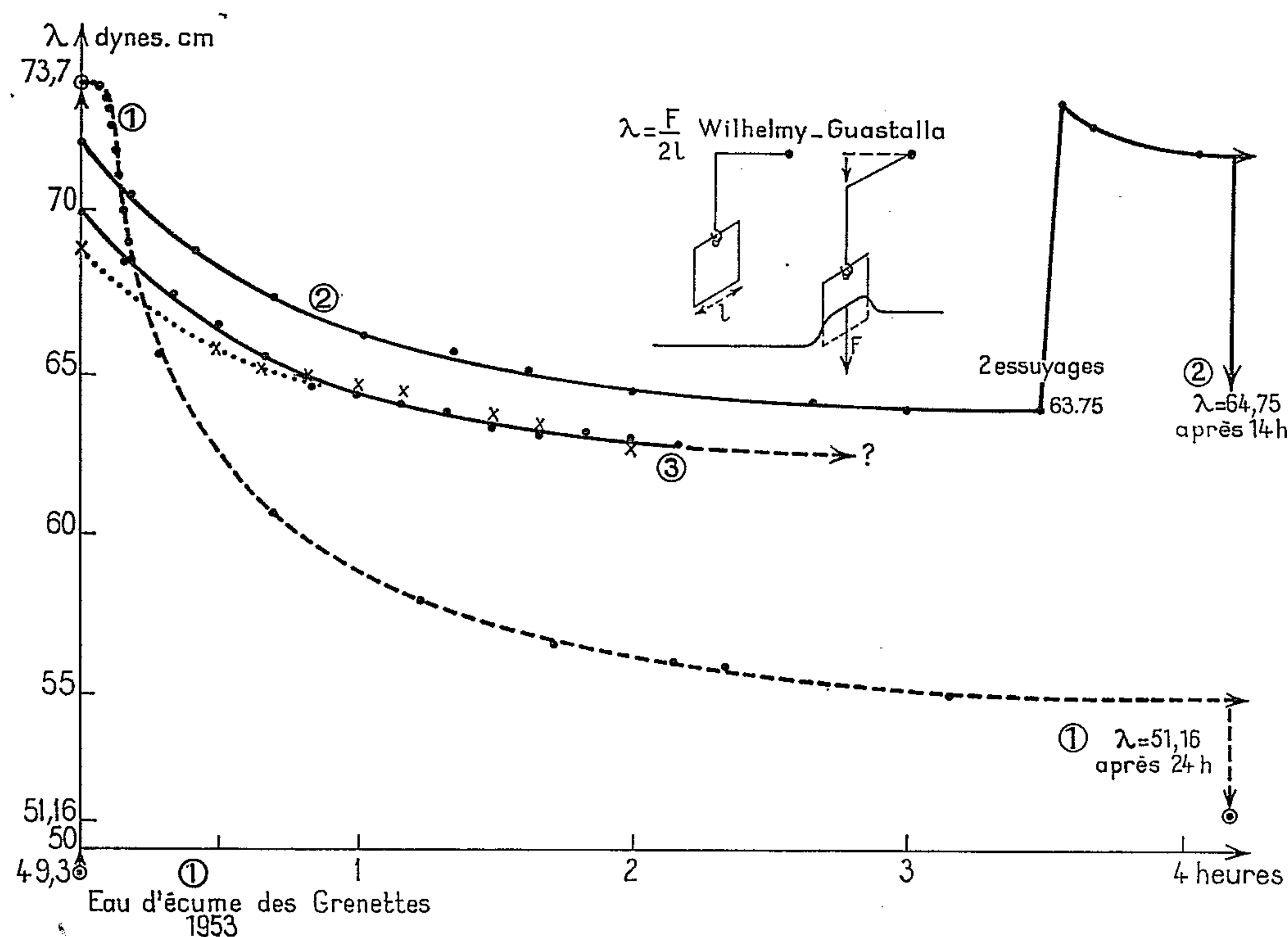


Fig. 1.

1. 4 essuyages. Eau d'écume Les Grenettes.
2. Eau d'écume Sablanceau. 1965. o essuyage.
3. Eau de Mer essuyée. Fucus frais 5 g. 3'. × Fucus sec 10 g. 1965.

rapidement, *preuve de la formation d'un film émis par l'algue* (technique de Devaux). Ceci s'observe aussi bien avec un thalle sec qu'avec un thalle frais.

Quantitativement, à Ré et à Paris, nous avons utilisé la méthode de Wilhelmy-Guastalla : lame mouillable liée à un fil de torsion; mesurant la force de happage lorsque cette lame est en contact avec l'eau; on a alors

$$\text{ts.} = \lambda = \frac{\text{Force}}{2\,l\,(\text{cm})} \qquad l\,(\text{cm}), \text{ largeur de la lame mouillable } (pl.\ 1).$$

Nous avons utilisé la balance de Yung et standardisé les conditions expérimentales.

200 cm³ d'eau de mer essuyée 5 fois (1 fois par minute), partagée en deux flacons de 100 cm³ (physiquement propres, mélange sulfochromique), un flacon servit de témoin, l'autre reçut 5 ou 10 g de *Fucus* frais ou séché. Les deux flacons furent agités 50 fois puis attendirent 3 à 6 h 30 mn à une température de 22-23°C, on les agita de temps en temps. Ensuite l'eau versée dans une petite cuvette de verre physiquement propre fut, par un ascenseur, amenée au contact de la lame mouillable. On aligna la base de cette dernière avec la surface libre, et l'on mesura la force exercée F d'où l'on tira λ.

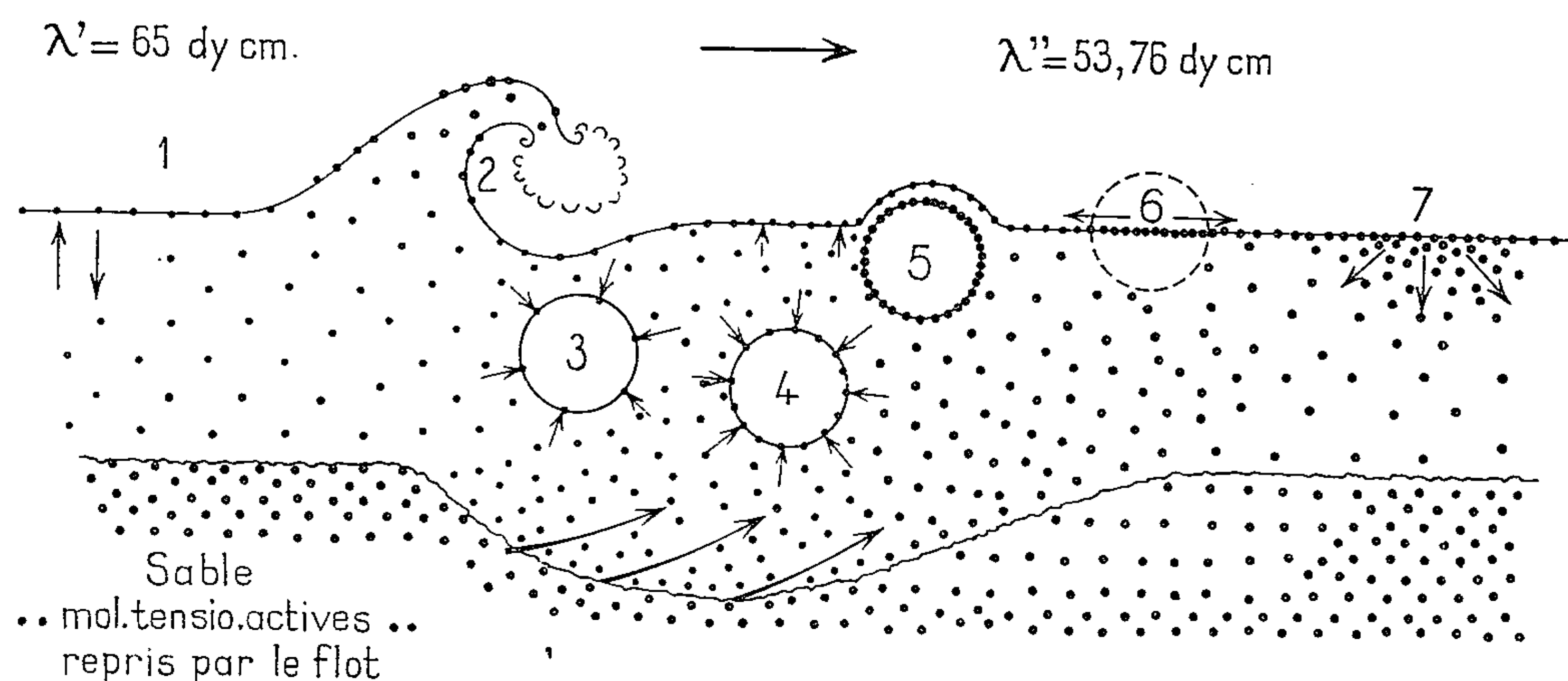


Fig. 2.

Théorie du moussage des eaux marines TS théorique $\lambda = 73$ dy cm.

5. Bulle chargée t. a. $\times 4\pi r^2$.

6. Éclatement t. a. $\times 4\pi r^2$ étalées sur πr^2 (eau d'écume).

7. Redissolution partielle de t. a.

Les mesures se prolongeant, on a veillé à l'alignement de la lame et surtout à la protection contre les contaminations superficielles. Les résultats obtenus furent les suivants :

1. La t. s. de l'eau de mer en présence de *Fucus* fut toujours plus basse que celle de l'eau de mer témoin par exemple 54 dynes/cm au lieu de 73.

2. Le résultat dépendit de la quantité d'algue utilisée et de son état (frais ou plus ou moins sec).

3. Après 10 essuyages, la t. s. remonta temporairement jusqu'à la valeur observée avec l'eau de mer témoin.

4. La t. s. s'abaissa suivant une courbe d'allure exponentielle en fonction du temps. On peut par déplacement, sensiblement superposer ces courbes à celles obtenues en 1954 (*pl.* 1) avec l'eau d'écume naturelle.

5. L'agitation de la surface (à l'aide d'une pince physiquement propre) fit remonter temporairement la t. s. comme dans le cas de l'eau d'écume : film solide fragmenté puis reconstitué.

Les Fucus *donnent donc des effets superficiels tout à fait comparables à ceux observés avec l'eau d'écume directement prélevée dans la mer, et doivent jouer un rôle dans le moussage naturel de celle-ci.*

6. En faisant barboter des bulles d'air obtenues avec une pipette à tétine, physiquement propre (*moussage rudimentaire*) *on constata une baisse temporaire de la tension superficielle de l'eau traitée.*

Le film superficiel s'enrichissait donc temporairement, preuve que dans son état d'équilibre (pourtant solide) il n'était pas serré.

et preuve aussi d'une redissolution ramenant l'équilibre entre phase adsorbée et phase dissoute (*pl.* 2 à droite) et avec comme conséquence le relèvement de t. s. Ceci est en accord avec le fait que :

7. L'eau de mer traitée avec une masse importante de *Fucus* eut d'emblée une t. s. très basse, ne diminuant que peu ensuite; souvent même cette tension se relevait. A l'origine la surface était alors surchargée en substances tensioactives, comme dans le cas précédent et une redissolution suivait.

Conclusions. — Les *Fucus* sont donc sources de substances tensioactives; il en est probablement de même de beaucoup d'autre algues.

La marée n'est pas toujours indispensable car H. Prat [2] vit la secrétion huileuse des Sargasses calmer l'agitation de la mer (aucune donnée tensiométrique).

Dans les sables il reste à fixer l'origine des substances moussantes.

La nature des corps tensioactifs est à l'étude; nous nous orientons pour une part vers l'examen des extraits d'algues et plus particulièrement des Polysaccharides tels que les Carraghenanes qu'on peut obtenir d'algues séchées simplement mises dans l'eau froide.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) R. Baudoin, *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 89, 1er trim. 1955, fasc. I, p. 16-164.
(2) H. Prat, *Soc. Biogéogr.*, 7, P. Lechevalier, Paris, 1940, p. 253-277.

(*Laboratoire de Biologie animale V, C.P.E.M.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Répartition de l'énergie de la turbulence atmosphérique dans la couche adjacente.* Note (*) de M. **Joseph Saïssac**, transmise par M. Léopold Escande.

Une méthode d'analyse spectrale est appliquée à des enregistrements de vitesse du vent horizontal relevés à plusieurs niveaux dans la couche 0-35 m et permet d'obtenir la répartition verticale de l'énergie turbulente pour différentes échelles.

Au cours de plusieurs expériences, la couche 0-35 m a été prospectée en vue de déterminer, pour différents domaines spectraux, certaines caractéristiques de l'énergie turbulente du vent horizontal.

Le module de celui-ci a été enregistré aux niveaux 1, 3, 12,5 et 33 m. La mesure a été effectuée avec des anémomètres libérés au maximum des frottements mécaniques par l'emploi de tachymètres photoélectriques et dont l'étalonnage en soufflerie fait apparaître une réponse linéaire dans tout le domaine d'utilisation (0-20 m/s).

Les données enregistrées $V(t)$ sont traitées par la méthode suivante. $V(t)$ est lissé par moyenne sur l'intervalle « glissant » $[t-(T/2), t+(T/2)]$ et donne lieu à une nouvelle fonction du temps $V_T(t)$ qui a sa propre variance $\bar{v}_T^2$ dans la durée d'échantillonnage. $V(t)$ étant susceptible d'être exprimé par une intégrale de Fourier, on sonsidère deux valeurs T_1 et T_2 de T $(T_1 < T_2)$ et l'on définit la fonction suivante de la fréquence n :

$$F(n) = \left(\frac{\sin \pi n T_1}{\pi n T_1}\right)^2 - \left(\frac{\sin \pi n T_2}{\pi n T_2}\right)^2$$

qui vérifie la relation suivante :

$$\bar{v}_{T_1}^2 - \bar{v}_{T_2}^2 = \bar{v}^2 \int_0^\infty F(n)\, S(n)\, dn,$$

où $S(n)$ est la fonction spectrale et $\bar{v}^2$ la variance de $V(t)$.

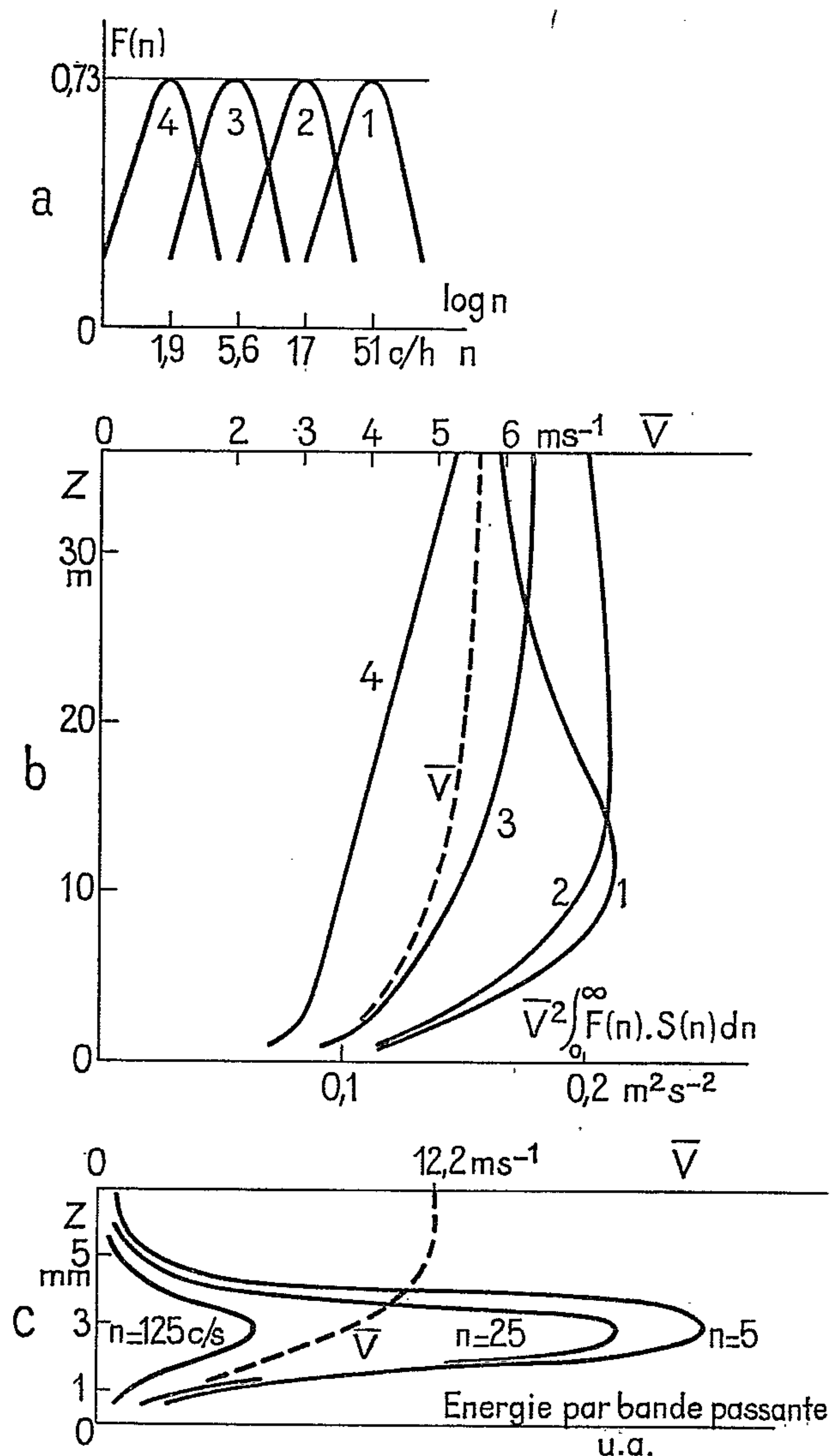
$F(n)$ constitue un filtre d'énergie dont la forme générale est représentée sur la figure *a*. Ce filtrage n'est pas très sélectif; du moins permet-il de fournir des indications sur la contribution de différents domaines spectraux.

Dans nos expériences dont les durées d'échantillonnage vont de 60 à 90 mn, les valeurs de T adoptées sont 1/3, 1, 3, 9 et 27 mn et les filtres de la figure *a* correspondent à des couples de valeurs consécutives.

Il convient de remarquer que les variances de module n'ont pas, d'une manière absolue, une signification énergétique. Toutefois, si la variation directionnelle du vecteur vent reste inférieure à une certaine limite, elles peuvent être assimilées aux variances des composantes longitudinales (parallèles au vecteur vent moyen). C'est ainsi que pour une amplitude angulaire de $\pm$ 20° l'erreur commise, par excès, dans cette approximation, reste inférieure à quelques centièmes. Les résultats que nous présentons,

pourront être pris comme concernant l'énergie de la turbulence longitudinale.

Les courbes de la figure *b* représentent, pour une expérience, la répartition verticale de cette énergie après filtrage par les différentes fonctions F(*n*).



Aux plus grandes échelles (correspondant à des périodes de l'ordre de 30 mn) subsiste une énergie importante. Ce trait est caractéristique de l'atmosphère où les régimes statistiquement permanents sont rarement approchés même dans les durées d'échantillonnage que nous avons adoptées et constitue une difficulté limitant la portée des méthodes d'étude employées en soufflerie. L'adoption de temps d'échantillonnage plus grands aurait pour seul résultat d'introduire dans le spectre l'effet de nouvelles fluctuations telles que la variation diurne.

Aux moindres échelles (courbes 1 et 2) — pour un filtre donné — est mis en évidence un niveau où l'énergie est maximale et une tendance très nette à ce qu'un tel niveau soit d'autant plus élevé que les échelles considérées sont plus grandes. Cette structure est retrouvée plus ou moins accentuée sur l'ensemble des expériences et il est envisagé de la vérifier dans des domaines de fréquences plus élevées.

L'existence de niveaux d'énergie maximale est un point d'analogie avec ce qui est observé en soufflerie. La figure *c* représente les répartitions suivant la distance à une plaque parallèle à l'écoulement général, de l'énergie turbulente mesurée par un analyseur spectral; ces données sont tirées des travaux de A. Favre et coll. (¹). Au-dessous du maximum les courbures sont marquées par l'effet de la viscosité moléculaire, comme en témoigne d'ailleurs la forme du profil de vitesses moyennes; au-dessus, contrairement à l'atmosphère, l'énergie décroît rapidement pour tomber dans des ordres de grandeur inférieurs à celui du maximum.

Des mesures effectuées sur la tour de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. (Institut de Géophysique appliquée) montrent une importante énergie turbulente globale jusqu'aux niveaux supérieurs des installations (300 m) (²), ce qui est en accord avec la forte croissance d'énergie de grande échelle donnée par nos résultats, et mettent en évidence une tendance à deux maximums, situés vers 50 et 150 m respectivement. Cette configuration s'explique par la simultanéité de deux turbulences d'origines distinctes, d'une part celle qui est engendrée par le sol et qui seule présenterait des répartitions analogues à celles de la figure *c*, d'autre part une turbulence libre, à plus grande échelle, de provenance plus lointaine et contenant une importante énergie.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(¹) A. Favre, J. Gaviglio et R. Dumas, *Mesures, dans la couche limite, des intensités de la turbulence et des corrélations dans le temps; spectres* (*Journées de Mécanique des Fluides*, Marseille, 1952; Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, n° 296).

(²) V. N. Ivanov et F. Ya. Klinov, *Izv. Geophys. Ser.*, 1961, p. 1570-1577.

(*E. E. R. M. Météorologie Nationale,*
1, quai Branly, Paris, 7ᵉ.)

BOTANIQUE. — *Caractères de l'hypocotyle chez les Helléborées (Renonculacées)*. Note (*) de Mme **Odile Décamps**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'étude des plantules permet de classer les espèces appartenant à la tribu des Helléborées en plusieurs groupes où les Nigelles se caractérisent par la présence de stomates hypocotylaires.

Parmi les nombreuses classifications de la famille des Renonculacées, la plus usitée, celle d'Engler et Prantl [1], range dans les Helléborées les genres *Aconitum*, *Actæa*, *Anemonopsis*, *Aquilegia*, *Callianthemum*, *Caltha*, *Cimicifuga*, *Coptis*, *Delphinium*, *Eranthis*, *Helleborus*, *Nigella* et *Trollius*. W. C. Gregory [2] en se basant sur l'étude des chromosomes ne retient pour cette tribu que : *Aconitum*, *Actæa*, *Anemonopsis*, *Caltha*, *Cimicifuga*, *Delphinium*, *Eranthis*, *Helleborus*, *Nigella* et *Trollius*. La morphologie des plantules rejoint cette conception nous permettant de séparer *Aquilegia*, *Callianthemum*, *Coptis*, *Isopyrum* et *Xanthorrhiza* dont une description sera donnée ultérieurement et de considérer les Helleborées comme composées des genres cités par W. C. Gregory. Ce sont les plantules de ces genres que nous étudions ici.

Morphologie. — Les plantules d'Helléborées sont hétérogènes et bien que la morphologie de certaines espèces soit inconnue, il semble possible d'après les espèces étudiées de ranger les genres en deux groupes.

Les plantules possédant un hypocotyle aérien développé, dépassant largement le niveau du sol (*fig.* 1). On peut placer dans ce groupe les genres :

Aconitum avec *A. anthora* L., *A. lycoctonum* L., *A. napellus* L., *A. variegatum* L.

Delphinium avec *D. ajacis* L., *D. consolida* L., *D. elatum* L., *D. grandiflorum* L., *D. peregrinum* L.

Helleborus avec *H. corsicus* Willd., *H. fœtidus* L., *H. viridis* L.

Nigella avec *N. arvensis* L., *N. ciliaris* D. C., *N. damascena* L., *N. garidella* Spenn., *N. hispanica* L., *N. integrifolia* Regel., *N. orientalis* L., *N. sativa* L.

Les plantules possédant un hypocotyle réduit dont la limite supérieure est soit au voisinage du sol, soit au-dessous de ce niveau (*fig.* 2 à 4). Nous distinguons ici trois types :

— Les espèces appartenant aux genres *Caltha* et *Trollius* avec *C. palustris* L., *T. acaulis* Lindl., *T. asiaticus* L., *T. ledebourii* Reichb., *T. pumilus* D. Don. Ces plantules ont un hypocotyle très court, mi-aérien, mi-souterrain, avec un épiderme cutinisé facilement mis en évidence par les colorants habituels. Chez ces espèces, dès l'apparition de la première feuille se différencie une racine adventive au niveau du nœud cotylédonaire (*fig.* 2); cette racine peut par la suite jouer le rôle de racine principale. Cependant,

même après la différenciation de cette racine, l'épiderme subsiste au niveau de l'hypocotyle et ce n'est qu'à l'apparition de la deuxième feuille en relation avec la naissance de la deuxième racine adventive qu'on observe une subérification progressive de l'hypocotyle.

— Les espèces appartenant aux genres *Actæa* : *A. alba* Mill., *A. spicata* L., *Anemonopsis* : *A. macrophylla* Sieb., et *Cimicifuga* : *C. fœtida* L., caractérisées par un hypocotyle souterrain surmonté de deux longs pétioles cotylédonaires (*fig.* 3).

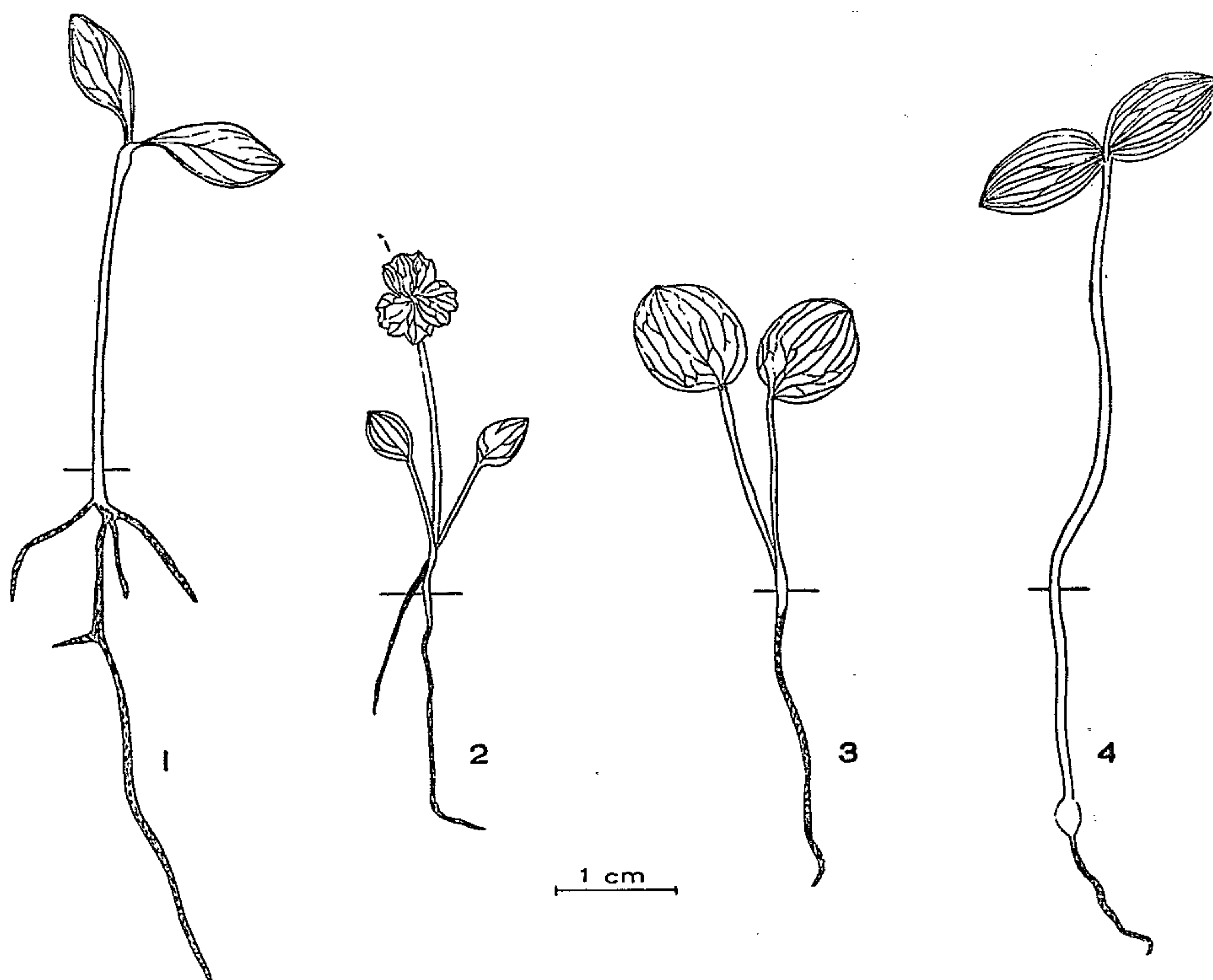


Fig. 1 à 4. — Plantules d'Helléborées. Fig. 1 : *Helleborus fœtidus;* fig. 2 : *Trollius pumilus;* fig. 3 : *Actaea alba;* fig. 4 : *Eranthis hiemalis.*

— Un troisième type est constitué par *Eranthis hiemalis* Salisb. dont les pétioles cotylédonaires, longuement soudés, prolongent un hypocotyle réduit à une partie d'un tubercule profondément enfoncé dans le sol (*fig.* 4).

Épiderme hypocotylaire. — Parallèlement à l'observation morphologique des plantules, l'étude de l'épiderme de l'hypocotyle, par arrachages et répliques dans toutes les espèces précédemment citées révèle la présence de stomates dans le seul genre *Nigella.* Ils sont analogues aux stomates cotylédonnaires, du type anomocytiques (dépourvus de cellules annexes), entourés en général de quatre cellules épidermiques (*fig.* 5 et 6). Leur différenciation a lieu au début de la croissance de l'hypocotyle et leur mode de formation semble appartenir au type le plus simple — division d'une cellule « Specialmutterzelle » [E. Strasburger ([3])] —. Ces stomates, observés d'une manière constante chez les huit espèces de Nigelles étudiées n'ont

jamais été retrouvés sur l'hypocotyle des espèces appartenant aux autres genres. La présence de stomates hypocotylaires semble donc caractériser les plantules des Nigelles. Depuis le travail de J. Vesque (4) on connaît l'importance systématique des stomates et ce critère nous permet d'isoler le genre *Nigella* à l'intérieur du groupe de plantules à hypocotyle aérien développé.

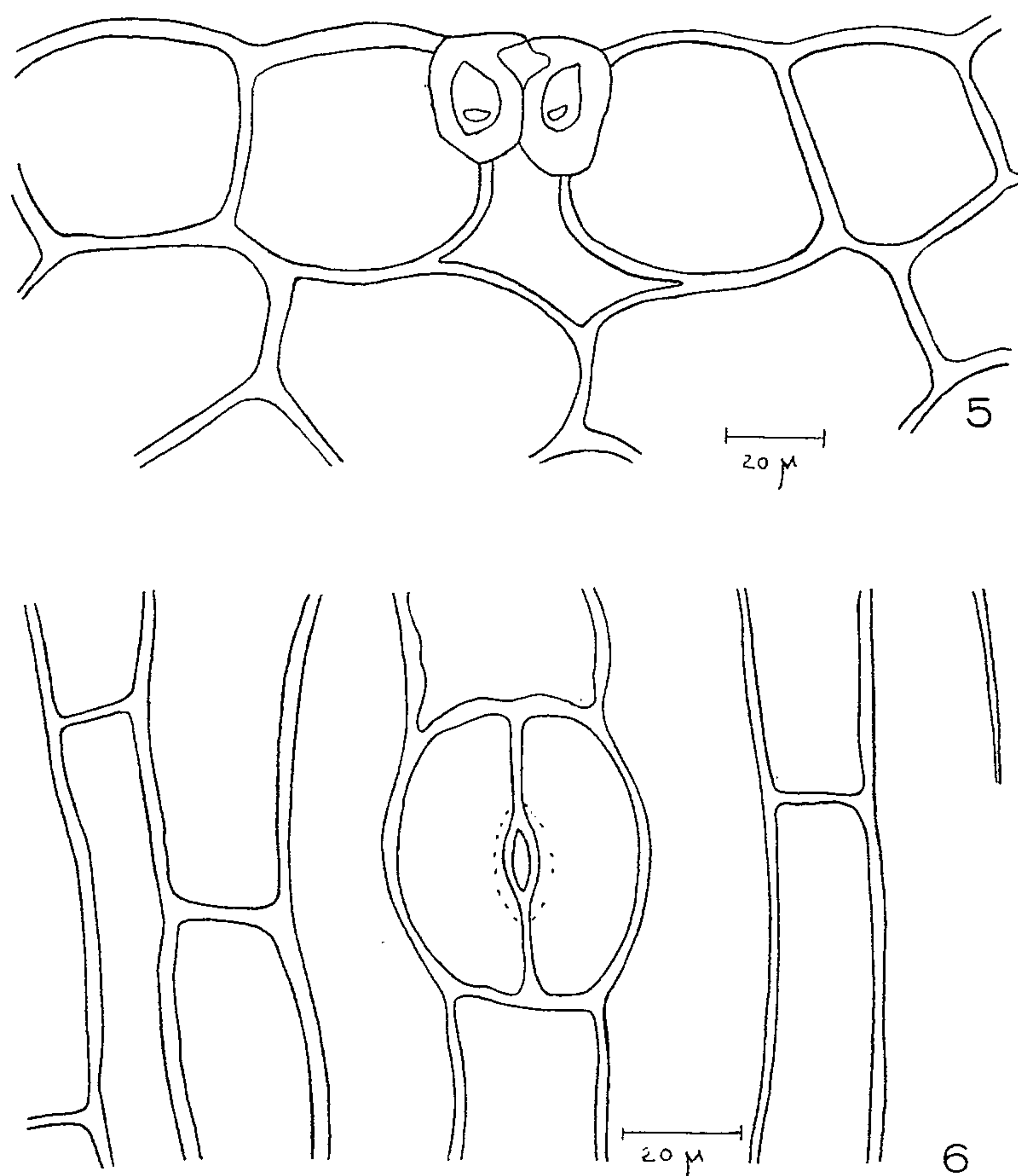


Fig. 5 et 6. — Hypocotyle de *Nigella sativa*. Fig. 5 : coupe d'un stomate; fig. 6 : stomate vu de face.

Les variations observées dans l'hypocotyle montrent l'intérêt systématique des plantules chez les Renonculacées. Elles permettent de distinguer plusieurs groupes dans la tribu des Helléborées où la présence de stomates hypocotylaires caractérise les espèces du genre *Nigella*.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) A. Engler et K. Prantl, *Die naturlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 1891, p. 43-66.
(2) W. C. Gregory, *Transact. Amer. Phil. Soc.*, nouv. série, 31, 1941, p. 443-497.
(3) E. Strasburger, *Jahrb. Wiss. Bot.*, 5, 1866-1867, p. 297-342.
(4) J. Vesque, *Nouv. Arch. Mus. Hist. nat.*, 2e série, 4, 1878.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences. allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des acides organiques au cours d'une culture* in vitro, *de tissus de* Daucus Carota *L.* Note (*) de MM. **Jean Lacharme** et **Georges Netien**, présentée par M. Roger Gautheret.

Neuf acides organiques ont été identifiés dans les tissus de Carotte cultivés *in vitro*, les plus importants en quantité étant les acides malique, citrique et glycolique. L'étude cinétique montre une évolution inverse des acides dicarboxyliques et tricarboxyliques durant les 50 premiers jours de culture.

L'étude du métabolisme intermédiaire chez différents tissus cultivés *in vitro* a déjà fait l'objet de nombreux Mémoires. La plupart des travaux concernent le métabolisme azoté ou certains de ses aspects particuliers, par exemple le métabolisme de l'acide glutamique dans les tissus de crown-gall de Scorsonère [Lioret ([5])], ou celui de l'arginine dans le Topinambour [Duranton ([2])]. D'une façon générale les acides organiques ne sont envisagés, d'une façon fragmentaire, que lorsqu'ils participent à un métabolisme particulier; nous connaissons toutefois une étude générale de ces substances chez les tissus cultivés *in vitro* de *Citrus Limonum* [Bové, Bové et Raveux ([1])]. Au sujet des acides organiques, Gautheret ([3]) écrit : « les spécialistes de la culture de tissus ne leur ont pas témoigné l'intérêt qu'ils méritent ».

Protocoles expérimentaux. — Des tissus de *Daucus Carota* L., d'origine cambiale, sont cultivés durant 150 jours sur milieu minéral de Heller auquel sont ajoutés : du saccharose (3 %), de l'acide β-indolyl-acétique (3.10^{-7}) et de la gélose (0,8 %). Après ensemencement avec des fragments d'un poids moyen de 0,250 g provenant de cals âgés de 50 jours, les tubes sont placés en salle climatisée à une température de 22°C, sous un éclairement de 800 lx, émis 8 h sur 16 par des lampes Phytor LF 40.

Les analyses d'acides organiques ont été faites sur trois lots différents de tissus. Deux souches, l'une de Gautheret (G_1), l'autre de Heller (H) sont conservés au laboratoire depuis plusieurs années dans les conditions ci-dessus indiquées; elles sont peu chlorophylliennes. Une souche, très verte (G_v), provenant du laboratoire du Professeur Gautheret, initialement entretenue dans des conditions de photopériodisme différentes (lumière du jour naturelle) a été placée une seule fois dans nos conditions d'expérience et constituait notre troisième échantillon.

Les acides organiques ont été dosés et caractérisés sur des prélèvements de tissus correspondant à des périodes différentes de croissance.

Les techniques d'isolement, de dosage et de caractérisation sont largement empruntées à celles décrites par Jolchine ([4]), Bové et Raveux. Les acides sont séparés des homogénats de tissus par traitement avec des résines cationique (permutite C 50 D) et anionique (A 300 D) à température

inférieure à + 4°C. La solution acide, concentrée sous vide en présence d'anhydride phosphorique, est soumise à une chromatographie sur gel de silice en utilisant comme liquide d'élution des mélanges chloroforme-butanol tertiaire.

Après titrage alcalimétrique ces fractions sont identifiées soit par chromatographie sur papier, soit par séparation des hydrazones sur chromatoplaque de silice, soit par des réactions spécifiques.

Résultats. — Le tableau suivant indique les acides organiques identifiés et leur quantité, en milliéquivalents pour 100 g de poids sec de tissus, les teneurs en acides organiques sont données pour les différentes souches avec spécification dans le temps, de leur état pondéral de croissance exprimé en poids frais.

	H 3 j.	H 6 j.	H 49 j.	G_1 49 j.	G_v 50 j.	G_1 60 j.	H 102 j.	G_1 150 j.
Poids frais moyen d'un cal.........	0,268	0,296	0,680	0,672	0,433	0,911	1,853	2,612
Acide pyruvique....	0,040	+	0,040	0,050	0,223	+	0,065	0,059
» fumarique....	0,337	0,396	0,056	0,378	0,237	0,089	0,140	0,093
» α-cétoglutarique......	0,291	1,003	0,112	0,149	0,073	0,260	0,095	0
» succinique....	0,968	0,660	0,598	0,547	0,538	1,065	0,189	0
» aconitique....	+	+	0,642	0,825	3,953	1,080	0,342	0,118
» glycolique....	3,333	3,036	4,999	1,850	4,342	3,957	3,394	1,993
» malique......	7,188	7,907	5,350	3,867	9,013	5,452	4,064	1,140
» citrique......	3,370	4,079	5,879	6,378	16,556	4,329	0,914	0,340
» isocitrique...	0,630	0	+	0,447	1,055	0,862	0,638	0,050
Acidité totale......	16,117	17,081	17,673	14,441	35,990	17,094	9,841	3,793

+, présent mais en faible quantité.

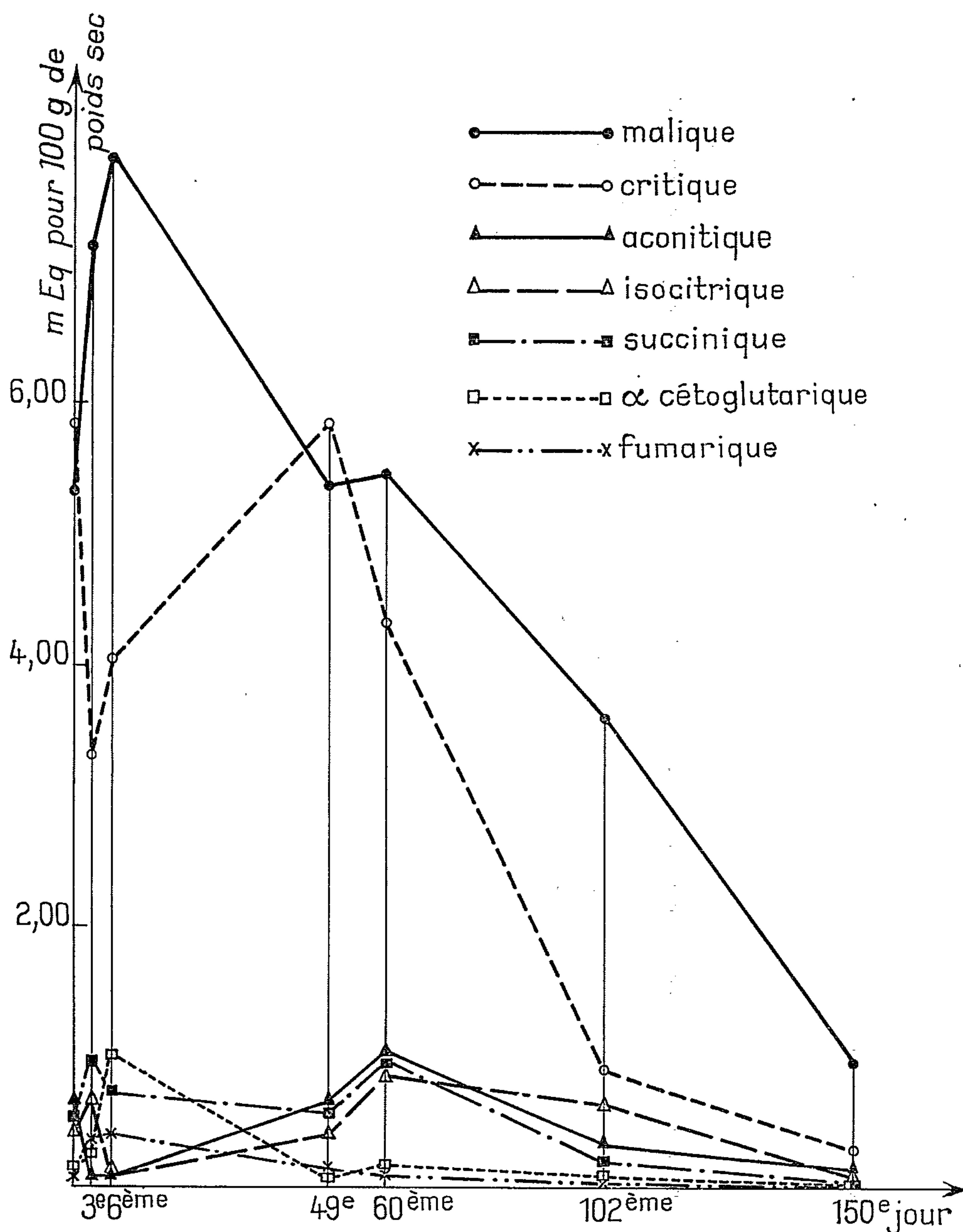
Les tissus de Carotte sont particulièrement riches en acides malique, citrique et glycolique; ces acides représentent 80 à 85 % des acides totaux. L'acide pyruvique se trouve en quantité très faible. Le restant est constitué par les acides aconitique, isocitrique, α-cétoglutarique, succinique et fumarique.

Le graphique rend compte de l'évolution quantitative des acides organiques du cycle de Krebs au cours d'une culture poursuivie pendant 150 jours.

Interprétations. — Les différentes souches renferment les mêmes acides mais en quantités variables selon leur état physiologique, la souche verte (G_v) est beaucoup plus riche en acides organiques que les deux autres (G_1 et H); chez ces dernières il n'y a pas de différence essentielle; les concentrations en l'un ou l'autre de ces composés sont en général du même ordre de grandeur.

Au cours de la phase d'installation de la culture (cinq premiers jours) l'acide citrique est immédiatement utilisé et il est probable que durant cette période le quotient respiratoire soit supérieur à 1. Dans ce même

temps, les acides aconitique et isocitrique disparaissent. Par contre, la quantité d'acide malique s'accroît ainsi que celle des acides α-céto-glutarique, succinique et fumarique. L'évolution de l'acide glycolique



(non représenté sur le graphique) est parallèle à celle de l'acide citrique. L'évolution des acides fait apparaître deux périodes durant la phase de croissance qui s'étend du 6e au 100e jour.

Durant la première moitié de cette phase les acides tricarboxyliques sont reconstitués en même temps que décroît la quantité des acides dicar-

boxyliques. Ensuite les concentrations diminuent pour l'ensemble des acides organiques.

Après le 100e jour les tissus entrent dans une phase de sénescence au cours de laquelle ils épuisent progressivement leur stock d'acides organiques.

En conclusion les tissus de carotte sont particulièrement riches en acides malique et citrique; les quantités varient selon les souches utilisées. L'étude cinétique montre que les acides dicarboxylique et tricarboxylique varient de façon inverse au cours des phases de latence et de croissance active.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) J. Bové, C. Bové et R. Raveux, *Rev. Gen. Bot.*, 64, 1957, p. 572-592.
(2) H. Duranton, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 502.
(3) R. S. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, 863 pages.
(4) G. Jolchine, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 481-493.
(5) C. Lioret, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1329.

(*Laboratoire de Botanique,*
Faculté de Médecine et Pharmacie,
8, *avenue Rockefeller, Lyon, Rhône.*)

ENTOMOLOGIE. — *Action comparée de quelques milieux nutritifs artificiels sur la longévité et la reproduction du Criquet migrateur* Locusta migratoria *L.* Note (*) de MM. **Jean-René Le Berre** et **Georges Petavy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La longévité et la reproduction du Criquet migrateur sont très influencées par la qualité de l'aliment ingéré pendant la vie imaginale. L'utilisation de quatre milieux nutritifs artificiels a permis une première analyse des facteurs en cause. En particulier, une relation a été établie entre d'une part la richesse de l'aliment en glucose et une faible fécondité des femelles, d'autre part la présence de stérols dans le milieu nutritif et la viabilité des œufs pondus.

Plusieurs auteurs ont déjà signalé que la qualité du feuillage ingéré par les femelles adultes de *Locusta migratoria* L. [(1), (2)] et de *Schistocerca gregaria* Forsk (3) agit très nettement sur leur fécondité. Il est signalé, de plus, que les conditions dans lesquelles les larves se sont développées ont peu d'influence sur le taux de reproduction des imagos (3).

Les élevages de *Locusta migratoria cinerascens* Fab., que nous entretenons au laboratoire depuis dix ans, nous ont permis de confirmer ces observations et de constater, en outre, que la viabilité des œufs est parallèlement affectée par la nature et l'état végétatif des plantes mangées par les imagos femelles. Ainsi, au cours de l'année, la proportion des œufs qui éclosent peut tomber de 95 à 5 %, d'une génération à l'autre, ce qui entraîne de graves difficultés dans la poursuite des études en cours. Afin d'en analyser les causes et, aussi, d'échapper à cette importante source de variation, nous avons cherché à reproduire expérimentalement de semblables différences dans le taux d'éclosion des œufs. Pour cela, divers milieux nutritifs artificiels ont été employés, ayant comme constituant de base le son brut de froment. Ce dernier est utilisé seul (milieu A_1) ou après enrichissement progressif en protéines et vitamines par addition de germe de blé stabilisé — gerblé en paillettes du commerce — (milieu A_2) et de levures — superlevure Gayelord du commerce — (milieu A_3). Le tableau I récapitule la composition globale des régimes alimentaires ainsi adoptés.

Il y a lieu de signaler qu'un régime A_4 a aussi été essayé, en ajoutant simplement dans le régime A_3 10 % de glucose à la solution minérale de Tatum (4) donnée comme boisson aux criquets.

Les insectes utilisés dans le présent travail proviennent d'une souche élevée en forte densité au laboratoire pendant 20 générations successives. Dès la mue imaginale, ils sont répartis par couples selon une méthode déjà décrite (5) et placés à 33 ± 1°C sous un éclairement continu. Les observations que nous avons faites concernent, outre le taux de viabilité des œufs, la longévité des imagos, l'évolution pondérale et la fécondité des femelles. Elles portent sur un total de 60 couples étudiés individuel-

TABLEAU I.

Constituants.	Régimes. A[1] pour 100 g.	A[2] pour 100 g.	A[3] pour 100 g.
Minéraux (g)	6,0	4,3	5,4
Glucides totaux (g)	63,0	57,0	52,5
Lipides totaux (g)	4,5	6,7	6,0
Protides totaux (g)	16,5	23,2	28,2
Vitamines (mg) :			
B_1	0,9	1,2	4,6
B_2	0,3	0,5	2,8
Acide nicotinique	14	7	18
» pantothénique	3	1,5	2,5
» folique	–	–	0,7
Pyridoxine	–	–	1
Biotine	–	–	0,05
iso-vitamine C	–	0,2	0,1
Vitamine E	–	17	8,5
Carotène	–	0,4	0,2

lement. Les principaux résultats obtenus ([6]) donnent lieu aux constatations suivantes :

1. Quel que soit le régime alimentaire, les mâles vivent plus longtemps que les femelles, mais les différences sont plus marquées sur A_3 et surtout sur A_4. Dans ce dernier cas, en particulier, la longévité des imagos, identique à celle qu'on observe chez les témoins nourris de blé, pâturin et son de froment, est en moyenne de 50 jours pour les mâles et de 26 jours pour les femelles. On peut donc admettre que l'association gerblé-superlevure et glucose est aussi favorable au vieillissement des imagos que le complexe végétal blé-pâturin.

2. L'augmentation de poids des femelles est d'autant plus lente, mais aussi d'autant plus constante dans le temps, que le milieu nutritif est plus pauvre. Il en résulte que le taux d'accroissement final, relativement peu variable en fonction du régime, ne constitue pas un critère suffisant pour caractériser la valeur nutritive d'un aliment.

3. En ce qui concerne la fécondité des femelles, prise dans son sens le plus large, c'est-à-dire comprenant même le taux de viabilité des œufs, l'examen du tableau suivant conduit à quelques remarques (tableau II) :

a. Le délai de maturation sexuelle des femelles, le nombre des oothèques déposées et des œufs pondus, sont beaucoup plus affectés par l'addition de glucose au régime A_3 que par un appauvrissement qualitatif de celui-ci. La grande longévité observée chez les femelles nourries avec le milieu A_4, riche en sucre directement assimilable, pourrait n'être qu'une conséquence de cette importante diminution de la fécondité.

TABLEAU II.

Caractères étudiés.	Régimes. Témoin.	A_1.	A_2.	A_3.	A_4.
Délai moyen de ponte (jours)...	16,7± 2,3	18,6±0,4	19,7±2,9	15 ± 1	21,5± 2,5
Fréquence moyenne de ponte (jours)...	3,2± 0,2	3,7±0,4	(5) (*)	4 ± 0	4,2± 0,4
Nombre moyen d'oothèques par femelle...	5,7± 0,9	2 ±0	1,2±0,3	3,0± 0,6	1,7± 0,3
Nombre moyen d'œufs par oothèque...	71,9± 3,7	49,8±6,5	48,4±6,2	45,9± 6,2	39,0± 5,9
Taux de viabilité global des œufs pondus...	63,6	0	10,7	49,2	46,2
Descendance théorique par femelle...	260±60	0	7 ±2	68 ±14	30 ±18

(*) Une seule oothèque déposée par les femelles.

b. Ainsi que le laissaient supposer de précédentes observations, la qualité du milieu nutritif a des répercussions considérables sur le taux de viabilité des œufs. Celui-ci, nul lorsque les femelles sont nourries uniquement de son, augmente progressivement par un enrichissement en protéines, en vitamines et en substances particulières comme les lécithines et les stérols. Il est, en outre, remarquable de constater que c'est l'addition de levures dans une proportion de 25 % qui donne la plus nette augmentation de la viabilité des œufs. Or, les levures apportant des stérols en quantité non négligeable, on est conduit à admettre, avec d'autres auteurs, que ces composés chimiques jouent un rôle essentiel dans le développement embryonnaire.

c. Le poids moyen des œufs varie en fonction du régime, mais il ne paraît pas y avoir de relation ni avec la qualité de celui-ci, ni avec une plus ou moins grande aptitude au développement.

d. Les jeunes larves, obtenues dans les différents essais et placées sur de jeunes plantes de blé et de pâturin, se développent de façon normale quelle que soit leur origine. Les déficiences alimentaires auxquelles ont été soumis les parents ne semblent donc pas affecter la biologie des larves; les effets dépressifs se manifestent bien avant, comme cela fut aussi constaté chez *Schistocerca gregaria* [7].

Ainsi, les femelles du Criquet migrateur sont capables de pondre des œufs viables sur un milieu nutritif ne contenant aucune plante en végétation, mais le taux de reproduction observé est alors nettement inférieur à celui des témoins. Il nous paraît intéressant d'insister sur la possibilité qu'on a, au moyen de milieux nutritif sartificiels, d'obtenir des œufs viables et des œufs non viables en proportions importantes, ce qui doit permettre une analyse plus précise des facteurs en cause. Enfin, la présente étude tend à montrer que la survie, la croissance pondérale, la vitellogenèse et la production d'œufs, la fécondité des femelles, la viabilité des œufs pondus, constituent un enchaînement logique de phénomènes corrélatif d'un enrichissement progressif du milieu nutritif.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. PHIPPS, *Bull. Entomol. Res.*, 40, 1949, p. 539-557.
(2) J. R. LE BERRE, *Ann. Epiphyties*, 10, 1959, p. 101-254.
(3) G. G. CAVANAGH, *J. Insect Physiol.*, 9, 1963, p. 759-775.
(4) E. L. TATUM, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 25, 1939, p. 490.
(5) J. R. LE BERRE, *Bull. Biol.*, 87, 1953, p. 227-273.
(6) G. PETAVY, *Diplôme d'Études supérieures*, 1964, 66 pages.
(7) M. PAPILLON-TCHELEBI, *Coll. Intern. C. N. R. S.*, n° 114, 1962, p. 37-61.

(Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

EMBRYOLOGIE. — *Rôle des annexes embryonnaires dans l'œuf de* Scapsipedus marginatus *Afz. et Br.* (*Orthoptère, Gryllide*) *cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Pierre Grellet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Certains aspects du rôle des annexes embryonnaires chez les Gryllides et des facultés de cicatrisation et de régénération de leur embryon, sont mis en évidence par des ablations suivies de culture *in vitro*.

Des embryons de *Scapsipedus marginatus* ayant effectué leur blastocinèse sont, après avoir subi différentes ablations, cultivés *in vitro*, selon une technique déjà décrite [1].

L'ablation de la séreuse a pour effet de provoquer une fermeture rapide de l'amnios dans la région antéro-dorsale de l'embryon, et ne nuit pas à l'évolution ultérieure du développement. Le vitellus contenu dans cette annexe, laissé au contact de l'embryon, n'est pas enrobé par l'amnios et n'est pas utilisé. L'embryon contient suffisamment de réserves vitellines pour atteindre l'avant-dernier stade embryonnaire. La séreuse qui, dans l'œuf, joue un rôle protecteur par la sécrétion d'une cuticule doublant intérieurement le chorion, et participe au déclenchement de la phase « catatrepsis » de la blastocinèse par sa rétraction, ne semble pas utilisée dans la suite du développement. Elle finit par être enrobée par l'ectoderme. Son absence en culture est sans effet sur l'organogenèse de la région antéro-dorsale de l'embryon. Des embryons témoins ont montré que, lorsque la séreuse n'est pas prélevée intacte, la pression du vitellus diminuant, l'amnios se contracte selon sa ligne de suture avec la séreuse et s'en décolle, provoquant l'ablation de celle-ci. Le développement dans ce cas n'est pas non plus perturbé.

L'ablation complète de l'amnios, par incision selon sa ligne d'attache sur les bords de l'embryon, empêche la fermeture de l'ectoderme dorsalement, sauf en ce qui concerne les derniers segments abdominaux. Pour ceux-ci, dans les premiers stades cultivables *in vitro*, la jonction des bord de l'ectoderme est presque réalisée dorsalement. Elle s'opère sans amnios, mais ne progresse pas au-delà des quatre derniers segments. Toute la partie restante de l'abdomen et du thorax reste ouverte. Il semble que, dépourvus du support constitué par l'amnios, les bords de l'ectoderme ne puissent s'accroître et se rejoindre dorsalement.

Un lambeau d'amnios laissé adhérent aux bord de l'embryon, suffit pour qu'en 24 h de culture, cette zone se soit retournée et ait recouvert le vitellus. De même, des déchirures apparues dans l'amnios lors de la transplantation, se sont cicatrisées en 24 h, ne laissant aucune trace visible de lésion. Cette propriété, que présente cette membrane embryonnaire, offre la possibilité d'intervention intra-embryonnaire par incision de l'amnios.

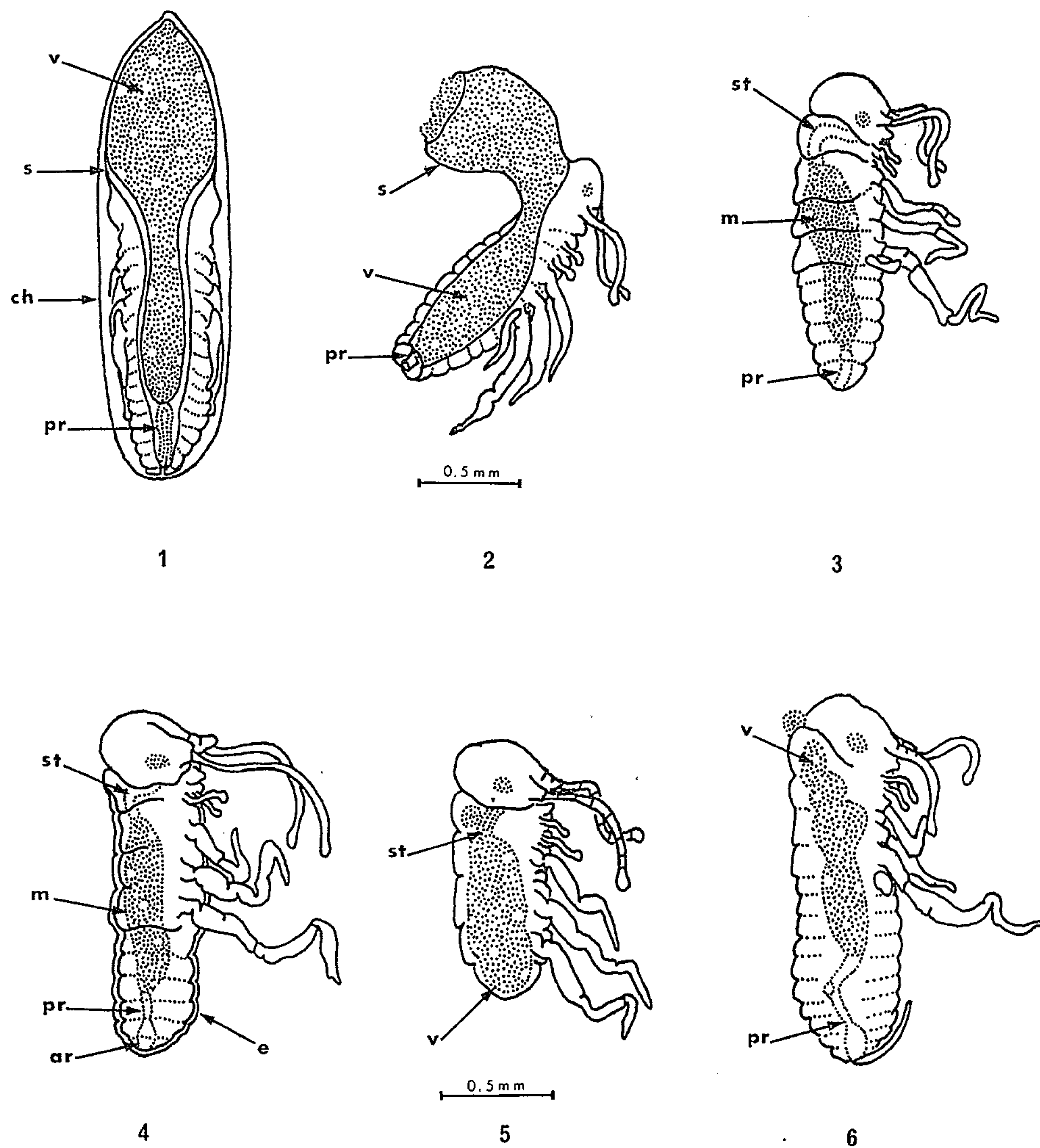


Fig. 1 à 6.

Fig. 1. — Embryon après la blastocinèse (5 jours et demi à 30°C). Vue dorsale.

Fig. 2. — Le même après ablation des quatre derniers segments abdominaux.

Fig. 3. — Le même après 4 jours de culture.

Fig. 4. — Le même après 6 jours de culture.

Fig. 5. — Embryon prélevé après la blastocinèse
et ayant subi l'ablation totale de l'abdomen. Observé après 4 jours de culture.

Fig. 6. — Embryon prélevé après la blastocinèse
et ayant subi l'ablation totale du stomodeum. Observé après 4 jours de culture.
(v, vitellus; s, séreuse; ch, chorion; pr, proctodeum; st, stomodeum; m, mesenteron;
a. r., ampoule rectale; e, exuvie.)

L'amnios est également indispensable à l'édification de l'intestin moyen. En l'absence de celui-ci, la moitié supérieure du mésentéron n'apparaît pas. Bien que pourvu dorsalement d'une masse de vitellus, l'embryon ne présente pas l'enrobement de ce vitellus par la membrane qui, apparue au niveau du proctodeum et du stomodeum, vient *in ovo* former la moitié extérieure du mesenteron.

L'ablation d'une grande partie du vitellus ne gêne pas le développement embryonnaire, qui se poursuit jusqu'à l'avant-dernier stade, comme chez les témoins ([1]). Au contraire, l'embryon effectue plus rapidement sa fermeture dorsale et l'intestin moyen est achevé plus tôt que chez les témoins. Une partie du vitellus n'est pas indispensable à l'embryon, puisque normalement la jeune larve sort de l'œuf avec un mesenteron encore plein de ces réserves. *In ovo*, au cours des derniers stades de la vie embryonnaire, une partie du vitellus filtre à travers la paroi dorsale provisoire et vient occuper dans la cavité générale, l'espace disponible entre les masses mésodermiques segmentaires, gênant considérablement l'observation des détails de l'anatomie interne. Lorsqu'en culture on pratique l'ablation d'une grande partie des réserves vitellines, le vitellus répandu dans la cavité générale est utilisé au bout de 48 h; l'embryon devient alors entièrement transparent, ce qui permet une étude beaucoup plus aisée de l'édification de son anatomie interne.

L'ablation de parties du corps de l'embryon met en évidence ses facultés de cicatrisation et donne des précisions sur l'organogenèse.

L'ablation de segments abdominaux, ou de l'abdomen tout entier, est suivie d'une cicatrisation rapide (de 3 à 6 h à 29°C). L'embryon vit ensuite en culture de 6 à 8 jours et ne présente pas de régénération des parties manquantes. L'ablation de la tête ne provoque pas la mort de l'embryon; j'ai pu conserver 6 jours des embryons acéphales. L'ablation d'appendices est suivie d'une cicatrisation et de la formation d'un bourgeon de régénération qui s'allonge, fait déjà observé en culture chez *Carausius morosus*, en ce qui concerne l'antenne ([2]). Je n'ai cependant pas assisté à la segmentation du nouvel appendice formé.

L'ablation totale du proctodeum et du stomodeum par incision de l'amnios et prélèvement de ces organes, ou, pour le proctodéum, par suppression des cinq derniers segments abdominaux qui le contiennent, n'est pas suivie de régénération.

En ce qui concerne le proctodeum, si l'on respecte sa partie distale en contact avec le vitellus (ablation des quatre derniers segments abdominaux seulement), celle-ci se raccorde à l'ectoderme, s'allonge et son extrémité proximale finit par se renfler en une ampoule rectale, donnant un intestin postérieur d'allure normale bien que plus court. Je n'ai pu obtenir de régénération après l'ablation partielle du stomodéum.

L'ablation totale des parties antérieure et postérieure du tube digestif stoppe l'évolution du mesenteron; le vitellus qui emplit la cavité dorsale

n'est pas enrobé par la paroi intestinale moyenne à la fin de la période de culture, alors qu'il l'est chez les embryons témoins. L'ablation seule des parties proximales du proctodeum et du stomodeum, n'a aucun effet sur l'organogenèse de l'intestin moyen qui s'édifie normalement. Des expériences en cours, sur les différents stades embryonnaires cultivables *in vitro*, permettront de préciser le rôle exact joué par les parties antérieure et postérieure du tube digestif dans l'édification de sa partie moyenne, rôle qui semble déjà analogue à celui joué chez les Coléoptères ([3]).

Des segments abdominaux ont pu être cultivés isolément de 6 à 8 jours pourvus d'une certaine quantité de vitellus. La cicatrisation des blessures s'effectue en 6 h à 29°C; prélevés après la blastocinèse, ils ont mué au bout de 3 jours de culture comme les témoins entiers, confirmant chez les Gryllides ce qui a été observé chez les Acridiens [([4]), ([5])]. Les contractions des parois latérales subsistent après 4 jours de culture.

En résumé :

— La séreuse n'apparaît pas indispensable à l'organogenèse des embryons de *Scapsipedus marginatus*.

— L'amnios présente un grand pouvoir de cicatrisation et est nécessaire, avec la solution de culture utilisée, à la fermeture de l'ectoderme dorsalement, ainsi qu'à l'édification normale du mésentéron.

— Une grande partie du vitellus peut être supprimée sans dommage pour l'embryon.

— Les différentes parties du corps de l'embryon sont douées d'un pouvoir de cicatrisation, la régénération étant limitée aux appendices.

— Comme chez les Coléoptères, proctodeum et stomodeum semblent jouer un rôle primordial dans l'organogenèse de l'intestin moyen.

— La première mue embryonnaire intervient en culture *in vitro* en l'absence du système neuroendocrinien de la tête et du prothorax.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) P. GRELLET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5100.
([2]) F. SEIDEL et P. KOCH, *Embryologia*, 8, 1964, p. 200-222.
([3]) A. HAGET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1695.
([4]) N. A. SCHNEIDER et D. H. BUCKLIN, *Anat. Rec.*, 131, 1958, p. 597.
([5]) N. S. MUELLER, *Developmental Biology*, 8, 1963, p. 222-240.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris; 5e et Collège de France, Laboratoire de Physique atomique et moléculaire.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'attraction exercée par le jeune épithélium germinatif sur les gonocytes primaires de l'embryon de Poulet, en culture* in vitro : *démonstration à l'aide de la thymidine tritiée.* Note (*) de M. **Régis Dubois**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des gonades d'embryons du 6e jour de l'incubation sont marquées par l'incorporation de thymidine tritiée. Un fragment de gonade radioactive est associé *in vitro* à un épithélium germinatif d'un hôte plus jeune non marqué. L'effet attractif du jeune épithélium germinatif provoque la sortie et la migration des gonocytes marqués. Ces derniers s'installent finalement dans l'épithélium germinatif non radioactif de l'hôte.

Des expériences antérieures nous ont conduit à admettre l'existence d'une attraction élective exercée par le jeune épithélium germinatif sur les cellules germinales primordiales du croissant germinal et sur les gonocytes primaires des gonades embryonnaires de l'embryon de Poulet [R. Dubois, (1), (2), (3)].

Afin d'apporter à cette hypothèse une démonstration décisive, nous avons marqué les gonocytes de gonades indifférenciées à l'aide de la thymidine tritiée : *en associant un fragment de gonade radioactive et un épithélium germinatif d'un hôte plus jeune, on doit s'attendre à voir des gonocytes marqués en migration, et installés dans l'épithélium germinatif non radioactif.*

Méthodes et techniques. — Le matériel d'expérience est l'embryon de Poulet de la race Leghorn blanche. L'épithélium germinatif est celui d'un embryon normal ayant différencié entre 26 et 32 somites selon les cas. Les fragments de gonades embryonnaires âgées de 5 jours et demi à 6 jours d'incubation proviennent d'embryons ayant reçu 15 (ou 30) μCi de thymidine tritiée (thymidine-méthyl ^{3}H ; activité spécifique : 3 300m Ci/mM ; Section des Molécules marquées, Saclay. La solution radioactive est diluée dans le liquide de Tyrode stérile pour être administrée aux embryons, *in ovo.* Dans une première série de 10 associations, nous avons administré 15 μCi par embryon en cinq fois pendant 2 jours et demi à partir du 3e jour de l'incubation. Ce marquage s'étant révélé légèrement insuffisant, nous avons utilisé, dans une seconde série de neuf associations, des gonades provenant d'embryons ayant reçu chacun cinq fois 6 μCi de thymidine tritiée dans les mêmes conditions que précédemment. (L'administration du précurseur radioactif en une fois, essayée dans une série préliminaire, ne permet de marquer qu'un nombre restreint de gonocytes.)

Dans nos expériences, nous découpons une mince lanière de gonade radioactive et nous l'introduisons dans la cavité cœlomique de l'hôte non marqué. L'ensemble est transféré sur le milieu de culture de Wolff et Haffen (4), enrichi par du sérum de Poulain. La technique du repli de

membrane vitelline (Ét. Wolff) [5] est utilisée dans un certain nombre de cas. Les temps de culture sont généralement de 29 h, parfois un peu plus.

Les échantillons sont fixés à l'alcool acétique, à la température ambiante (alcool éthylique 95 % : 3 vol; acide acétique glacial : 1 vol). Les opérations d'autohistoradiographie ont été conduites selon les données fournies par Caro [6]. Déparaffinées et hydratées, les coupes sont soumises à l'action ménagée de l'acide perchlorique à 2,5 % pendant 30 mn à 0°C afin d'éliminer les petits polynucléotides. Après un rinçage à l'eau distillée, elles sont immédiatement plongées dans l'émulsion nucléaire (méthode du « dipping »), *sans séchage préalable*, afin de préserver au maximum les structures cellulaires. L'émulsion employée est du type K 5 de Ilford, diluée de moitié par l'eau distillée. Après l'exposition de 12 à 15 jours et le développement de l'émulsion, les coupes sont colorées à l'hématoxyline-éosine.

Résultats. — Les conditions expérimentales (âges de l'hôte et du greffon, temps de culture) demeurent sensiblement les mêmes que celles rapportées dans une Note précédente [2]. Les résultats sont comparables : l'effet attractif du territoire sexuel présomptif se traduit par un exode massif des gonocytes hors du greffon; l'émigration est suivie d'une colonisation de l'épithélium germinatif étranger souvent nette, parfois considérable. Nous nous sommes surtout attaché à montrer différents aspects de la migration des cellules germinales marquées, et de leur installation dans l'épithélium germinatif non radioactif de l'hôte (planche annexe).

Sur la figure 1, nous voyons un gonocyte marqué, en migration : il se détache du fragment gonadique radioactif et commence à pénétrer dans

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — *NG* 1 : Gonocyte marqué, en migration. La cellule germinale, légèrement hypertrophiée, pénètre dans l'épithélium germinatif de l'hôte. 28 h de culture. 15 μCi. (G × 750.)

Fig. 2. — *NG* 5 : Deux cellules germinales radioactives installées dans l'épithélium attractif non marqué, du côté *droit* de l'hôte. 24 h de culture. 15 μCi. (G × 750.)

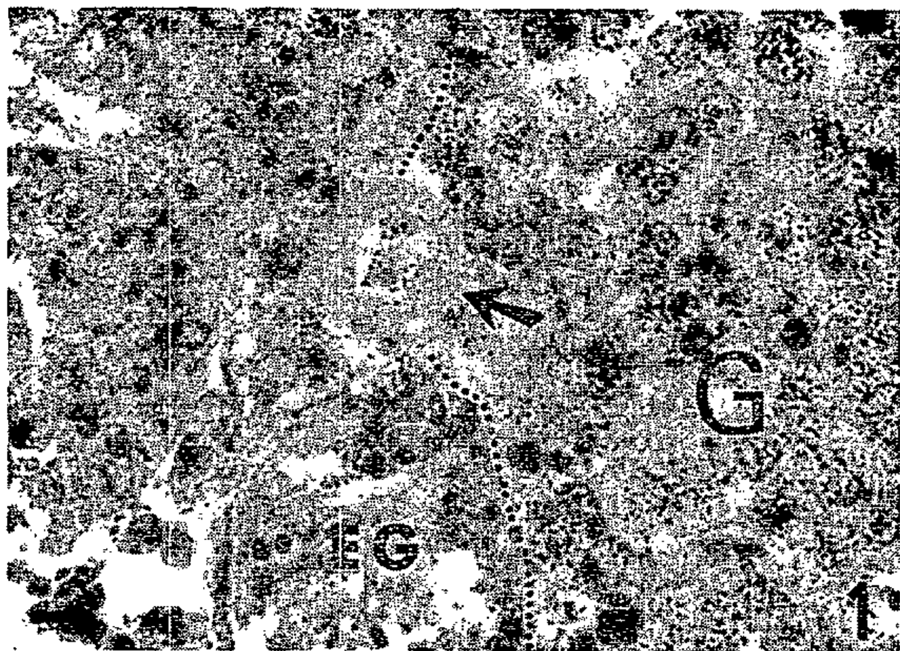
Fig. 3. — *NG* 5 : Même cas que précédemment. Invasion de l'angle cœlomique *gauche* par trois cellules germinales marquées d'origine étrangère. Remarquer la localisation nucléaire des grains d'argent. 24 h de culture. 15 μCi. (G × 750.)

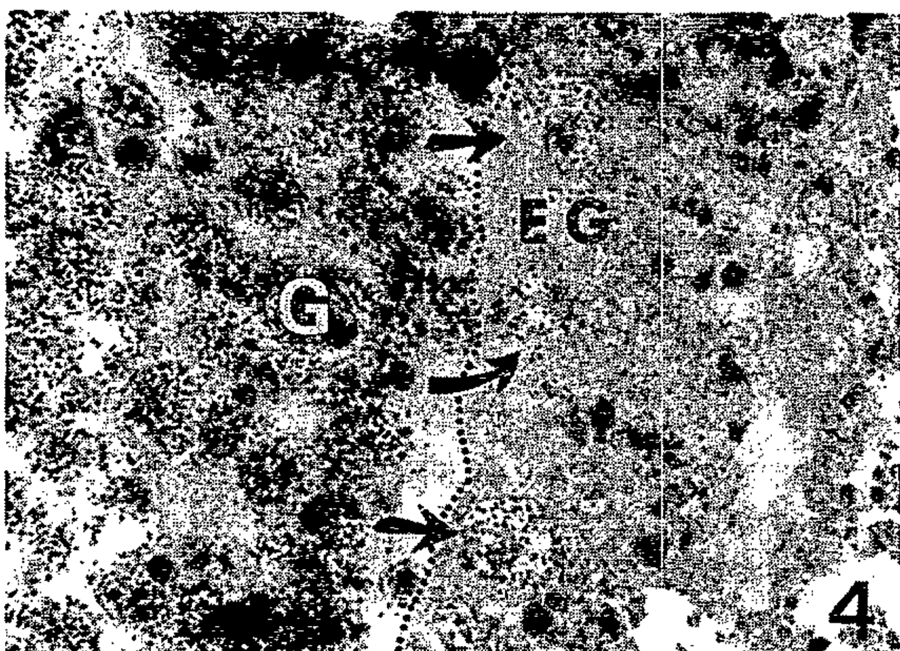
Fig. 4. — *NG* 13 : Trois cellules germinales fortement marquées ont quitté le greffon intensément radioactif et ont pénétré dans l'épithélium germinatif de l'hôte. 20 h de culture. 30 μCi. (G × 750.)

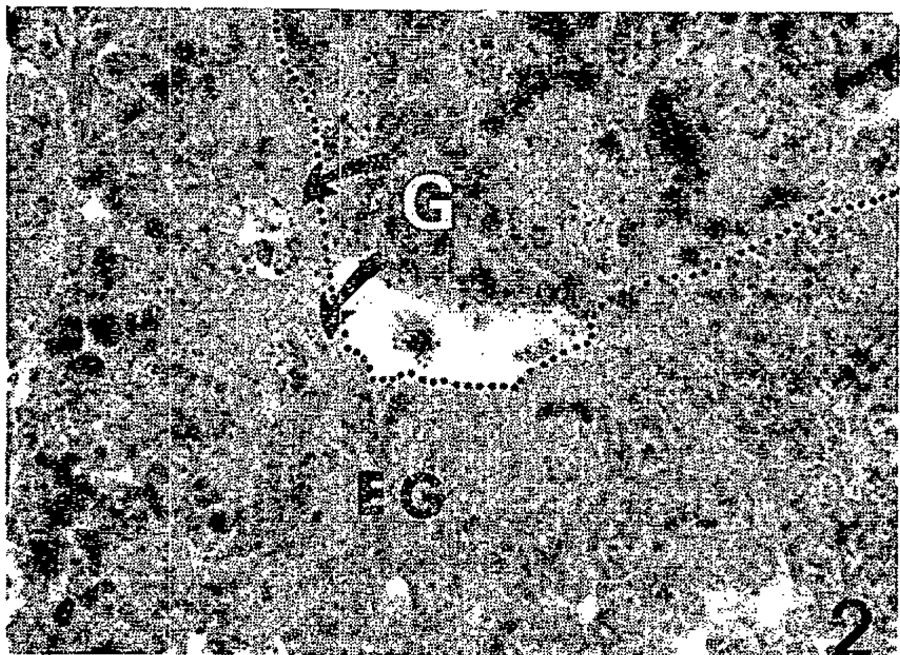
Fig. 5. — *NG* 12 : Gonocyte marqué, installé dans l'épithélium germinatif non marqué de l'hôte. Remarquer la localisation nucléaire de la radioactivité et l'importance du déplacement effectué par la cellule. Hypertrophie due aux radiolésions. 20 h de culture. 30 μCi. (G × 750.)

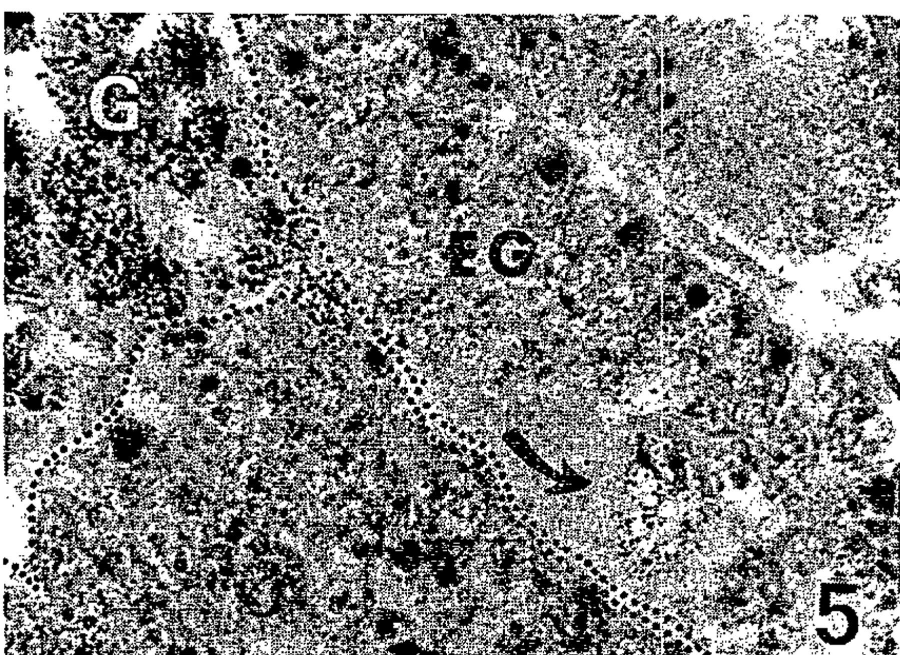
Fig. 6. — *NG* 5 : Gonocyte marqué atteint par des radiolésions et montrant un noyau fortement hypertrophié. Propriétés migratrices intactes. 24 h de culture. 15 μCi. (G × 750.)

(E. G., épithélium germinatif; G., greffon gonadique radioactif;
les flèches indiquent les gonocytes.)

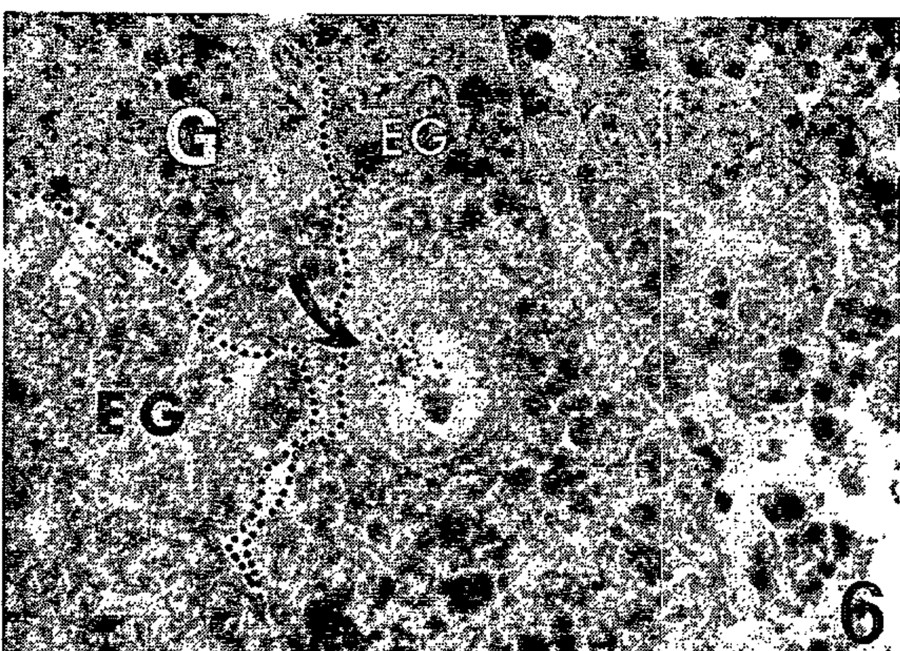

G
EG
1


EG
G
4


G
EG
2


G
EG
5


EG
G
3


G
EG
EG
6

l'épithélium germinatif de l'hôte. D'autres cellules germinales sont visibles dans le greffon : il est intéressant de noter la différence de taille entre ces cellules et le gonocyte en migration. Nous reviendrons ultérieurement sur cette observation. La figure 2 montre deux gonocytes marqués installés dans le jeune épithélium germinatif *droit* de l'hôte. L'image suivante (*fig.* 3) concerne le même embryon : nous voyons trois gonocytes marqués qui ont pénétré dans l'angle coelomique *gauche*. Bien que le marquage soit assez faible (administration de 15 μCi de thymidine tritiée), nous distinguons nettement les grains d'argent dans le noyau clair des cellules germinales.

La figure 4 illustre le cas d'une association avec un fragment de gonade fournie par un embryon ayant reçu 30 μCi de précurseur radioactif. L'augmentation de la dose de thymidine tritiée se traduit par une plus grande intensité du marquage nucléaire. Trois cellules germinales se sont détachées de l'explant gonadique. Elles ont envahi les tissus de l'hôte; grâce à leurs noyaux fortement marqués, nous les repérons facilement dans l'épithélium germinatif étranger dépourvu de radioactivité. C'est un cas semblable que nous proposons sur la figure 5 : une cellule germinale est sortie du greffon intensément radioactif dont nous apercevons l'extrémité; nous remarquons la localisation nucléaire du marquage de ce gonocyte installé dans un repli de l'épithélium germinatif étranger et l'importance du déplacement qu'il a effectué. La cellule germinale présentée sur la figure 6 offre un intérêt particulier : c'est l'exemple d'une cellule atteinte par des radiolésions. Son pouvoir mitotique étant bloqué, elle devient hypertrophique; elle conserve cependant sa sensibilité au facteur attractif et ses propriétés migratrices. Il n'est pas rare de voir des gonocytes atteints par la radioactivité du tritium : les figures 1 et 5 montrent des cellules germinales pour lesquelles les radiolésions sont déjà perceptibles.

Conclusions. — La technique du marquage des cellules germinales à l'aide de la thymidine tritiée nous permet de vérifier de façon démonstrative l'attraction exercée par le jeune épithélium germinatif sur ces cellules. L'effet attractif se traduit par l'exode de gonocytes marqués hors du greffon radioactif. Il provoque une migration autonome et orientée des cellules germinales qui s'installent finalement dans la future région gonadique de l'hôte. Les cellules germinales sont seules à répondre à l'effet attractif de l'épithélium germinatif. L'hypothèse d'un chimiotactisme spécifique semble l'interprétation la plus satisfaisante de ces faits.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. Dubois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3904.
(2) R. Dubois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5070.
(3) R. Dubois, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5108.
(4) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(5) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.
(6) L. G. Caro et R. P. Van Tubergen, *J. Cell Biology*, 15, 1962, p. 173-188.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France, 49 bis, avenue de la Belle Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine.*)

EMBRYOLOGIE. — *Sur le phénomène de dégénérescence cellulaire dans les extrémités caudales des canaux de Müller des embryons de Reptiles.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Lorsque les canaux de Müller des embryons de Reptiles arrivent à proximité de l'urodæum, de nombreuses cellules de leurs extrémités caudales entrent en dégénérescence; ce phénomène est plus ou moins accentué suivant l'espèce considérée; il a été récemment mentionné pour l'embryon d'*Alligator mississipiensis* par J. G. Forsberg et H. Olivecrona (2) dans le cadre plus général d'une étude des relations existant entre les canaux de Wolff et de Müller chez les embryons d'Oiseaux et de Reptiles; mais ces auteurs n'ont pu l'expliquer ni en suivre les effets, le nombre d'embryons d'Alligator étudiés étant faible.

Disposant d'une série assez complète d'embryons d'Orvet (*Anguis fragilis* L.), j'ai repris chez cette espèce, l'étude de ce phénomène et j'en ai recherché sa signification. Les observations suivantes ont été effectuées.

1. *Développement des canaux de Müller chez l'embryon femelle d'Orvet.* — C'est chez les embryons femelles normaux pesant 120 mg que les extrémités caudales des canaux de Müller arrivent à proximité de l'urodæum (3); elles n'entrent pas en contact avec l'épithélium de la paroi urodæale mais en restent séparées par quelques assises de cellules mésenchymateuses; les canaux se terminent par une extrémité dilatée en bulbe et plus ou moins déformée; les images histologiques donnent l'impression que le canal de

Explication de la Planche.

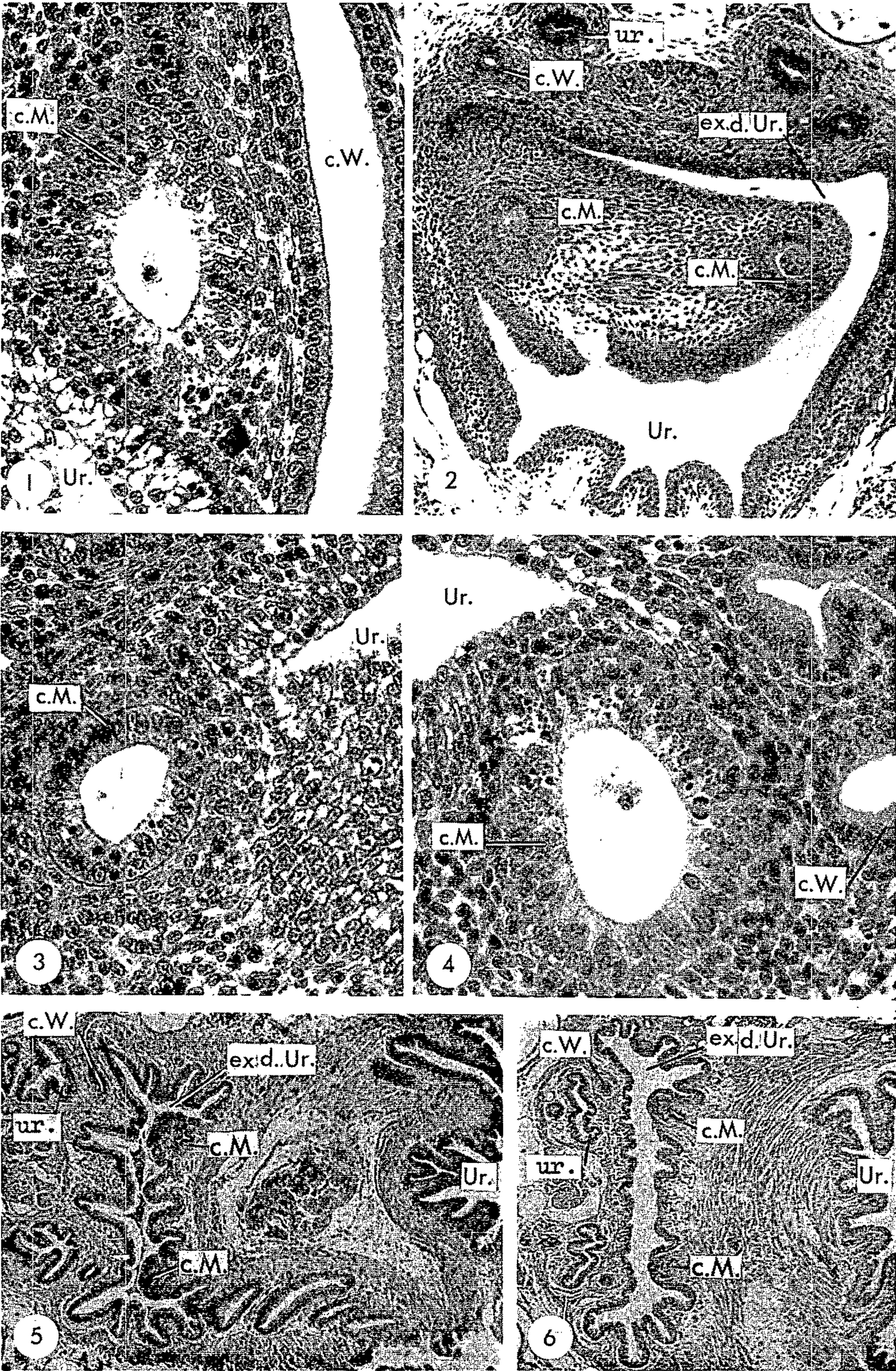
Fig. 1. — Dégénérescence cellulaire dans l'extrémité caudale d'un canal de Müller (c. M.) d'un embryon femelle, normal, d'Orvet pesant 150 mg (Ur., urodæum; c. W., canal de Wolff) (G × 375).

Fig. 2. — Les extrémités caudales des canaux de Müller (c. M.) se terminent en cul-de-sac près de la paroi ventrale de l'expansion dorsale de l'urodæum (ex. d. Ur.), chez un fœtus femelle d'Orvet de 450 mg (c. W., canal de Wolff; ur., uretère; Ur., urodæum) (G × 106).

Fig. 3. — Dégénérescence cellulaire dans l'extrémité caudale d'un canal de Müller (c. M.) d'un embryon mâle d'Orvet pesant 250 mg (G × 388).

Fig. 4. — Dégénérescence cellulaire dans l'extrémité caudale d'un canal de Müller (c. M.), dans un explant de la région cloacale d'un embryon femelle d'Orvet de 120 mg, cultivé sur milieu synthétique pendant 9 jours; il n'y avait dans l'explant, ni glande génitale ni tissu surrénalien (c. W., canal de Wolff; Ur., urodæum). (G × 378).

Fig. 5 et 6. — Chez les jeunes Orvets femelles normaux, pesant 3 g (*fig.* 5) et 4 g (*fig.* 6), les canaux de Müller (c. M.) se terminent en cul-de-sac contre le bord ventral de l'expansion dorsale (ex. d. Ur.) de l'urodæum (c. W., canal de Wolff; ur., uretère; Ur., urodæum) (G × 45).


c.M.
c.W.
1
Ur.
ur.
c.W.
ex.d.Ur.
c.M.
c.M.
Ur.
2
c.M.
Ur.
3
Ur.
c.M.
c.W.
4
c.W.
ex.d..Ur.
ur.
c.M.
Ur.
c.M.
5
c.W.
ex.d.Ur.
c.M.
ur.
Ur.
c.M.
6

Müller, buttant contre un obstacle, pousse des diverticules dans le sens caudal et médian pour poursuivre sa progression; à ce stade il n'y a pas de dégénérescence cellulaire dans ces extrémités.

Chez les embryons femelles de 140 mg, les diverticules formés du côté médian par les extrémités caudales des canaux de Müller arrivent à se joindre et à établir un pont médian entre les canaux; ce pont n'est parfois formé que par une mince travée de cellules; dans d'autres cas il est plus large, comme si les canaux ne pouvant plus descendre caudalement avaient infléchi leur course médianement et s'étaient réunis sur le côté dorsal de l'urodæum. C'est entre les stades de 140 à 150 mg que d'inombrables pycnoses apparaissent dans les cellules épithéliales des extrémités caudales des canaux de Müller (*fig.* 1); elles sont surtout localisées dans la paroi de l'extrémité du canal qui est située face à l'épithélium urodæal; dans la paroi dorsale de cette extrémité elles sont moins nombreuses; on aperçoit aussi quelques pycnoses parmi les cellules mésenchymateuses situées entre l'extrémité du canal de Müller et l'urodæum mais il n'y en a pas dans l'épithélium urodæal dans cette région. Au stade de 200 mg les pycnoses sont encore très nombreuses dans les extrémités des canaux de Müller [4].

L'examen d'une douzaine d'embryons femelles dont les poids s'étagent entre 150 et 230 mg m'a montré qu'à aucun moment les canaux de Müller ne s'ouvrent dans l'urodæum : dans quelques cas les extrémités dilatées des canaux viennent s'appliquer contre la paroi épithéliale de l'urodæum, mais ils ne pénètrent pas dans cette paroi [5].

Au stade de 250 mg, les pycnoses sont encore nombreuses dans les extrémités caudales des canaux de Müller; à partir de ce stade s'ébauche un mouvement important pour la topographie de cette région : l'urodæum forme, en direction dorsale, une expansion qui passe sous l'extrémité caudale des canaux de Müller, et remonte en direction crâniale, entre ces extrémités et les extrémités caudales des canaux de Wolff et des uretères; ce mouvement se complète (il s'effectue parfois tardivement chez certains embryons) au cours des derniers jours de la vie intra-utérine et dès lors les canaux de Müller se terminent en cul-de-sac contre la paroi ventrale de cette expansion dorsale de l'urodæum (*fig.* 2); les canaux de Wolff et les uretères, réunis de chaque côté en un conduit commun, s'ouvrent, plus bas, sur la paroi dorsale de cette expansion. Au stade de 300 mg, on trouve encore des pycnoses dans les extrémités caudales des canaux de Müller. A la fin de la vie fœtale (fœtus pesant de 500 à 550 mg) la topographie précédente est définitivement acquise; les canaux de Müller se terminent, sans s'ouvrir dans l'urodæum, sur le bord ventral de son expansion dorsale et il n'y a pratiquement plus de dégénérescence cellulaire dans leurs extrémités caudales.

2. *Dégénérescence cellulaire dans les extrémités caudales des canaux de Müller des embryons mâles.* — Chez 50 % des embryons de sexe mâle,

les canaux de Müller continuent à s'allonger et parviennent à proximité de l'urodæum aux stades de 120 à 130 mg; comme chez les fœtus femelles ils tendent à se réunir dans le plan médian; leurs extrémités caudales sont dilatées, se terminent en cul-de-sac et leurs cellules présentent des pycnoses (*fig.* 3); cette dégénérescence cellulaire est cependant moins importante que chez les fœtus femelles du même âge.

3. *Dégénérescence cellulaire dans les extrémités caudales des canaux de Müller cultivés* in vitro. — La culture, sur un milieu synthétique, anhormonal, de la partie postérieure du tractus génital de jeunes embryons d'Orvet de sexe femelle a été réalisée récemment ([6]); les explants ont été mis en culture au stade de 120 mg et ont été fixés 6 à 9 jours plus tard; leur étude microscopique a permis de faire deux constatations : *a.* les extrémités caudales des canaux de Müller, dans les explants totalement dépourvus de gonades et de tissu surrénalien, présentent de nombreuses pycnoses lorsque ces extrémités sont situées à proximité de l'urodæum (*fig.* 4); si ce phénomène relève d'un déterminisme hormonal, l'hormone a donc dû agir avant l'explantation, au stade de 120 mg; mais comme on trouve une dégénérescence cellulaire accentuée après 9 jours de culture *in vitro*, on peut se demander aussi si elle ne relève pas de processus anhormonaux ([7]); *b.* dans les extrémités caudales des canaux de Müller les pycnoses sont d'autant plus nombreuses que l'extrémité caudale du canal est plus proche de l'urodæum; ceci suggère l'idée que l'épithélium de l'urodæum ou les assises mésenchymateuses qui l'entourent pourraient exercer une influence sur les cellules müllériennes venant à son contact, influence intervenant dans la dégénérescence des extrémités caudales des canaux de Müller. Cette interprétation est en accord avec le fait que chez l'embryon normal, les pycnoses sont toujours très nombreuses dans la paroi du canal de Müller située du côté de l'urodæum et peu nombreuses ou rares dans l'autre paroi. Il y a lieu de noter qu'aux mêmes stades (chez l'embryon normal et dans les explants), il n'y a aucune dégénérescence cellulaire dans les épithéliums des canaux de Wolff et des uretères, qui s'ouvrent, un peu plus bas, dans l'urodæum.

4. *Relations entre les extrémités caudales des canaux de Müller et l'urodæum, chez la femelle, après la naissance.* — A la fin de la vie utérine les canaux de Müller se terminent en cul-de-sac contre le bord ventral de l'expansion dorsale de l'urodæum; cette topographie persistera pendant les premières années de la vie postnatale; je l'ai trouvée chez les jeunes Orvets pesant aux environs de 1 g, au printemps de leur première année de vie postnatale, chez les animaux âgés de 2 et 3 ans, sacrifiés aux mois de mai ou de juillet (*fig.* 5) et chez des femelles pesant de 4 à 5 g (*fig.* 6). Ce n'est que chez les Orvets plus développés, probablement au cours de leur quatrième année de vie postnatale, que les canaux de Müller s'ouvrent dans l'urodæum; à cet âge, leurs extrémités caudales sont encore

très étroites, leur épithélium y est constitué de cellules ciliées alternant avec des cellules sécrétant du mucus.

En résumé, cette étude montre que chez l'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis* L.) les canaux de Müller ne s'ouvrent pas dans l'urodæum; au moment où leurs extrémités caudales arrivent à proximité de la chambre urodæale, de très nombreuses cellules de leur paroi entrent en dégénérescence (aux stades de 150 à 200 mg); il est vraisemblable que cette dégénérescence cellulaire accentuée a pour rôle de prévenir la jonction des canaux de Müller avec l'urodæum et de rendre possible le changement relatif de position des extrémités de ces canaux lors de la formation de l'expansion dorsale de l'urodæum ([8]). Les constatations faites sur les canaux de Müller, chez l'embryon normal et dans des explants de la région cloacale, permettent d'envisager à titre d'hypothèse de travail, qu'une influence émanant de la paroi de l'urodæum pourrait intervenir dans ce phénomène de dégénérescence cellulaire qui affecte les extrémités caudales des canaux de Müller.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) Avec l'assistance technique de M[lles] J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

([2]) J. G. FORSBERG et H. OLIVECRONA, *Z. Anat. und Entwicklungsgesch.*, 124, 1963, p. 83-96.

([3]) A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144.

([4]) Il existe aussi quelques pycnoses dans les portions supérieure et moyenne des canaux de Müller des embryons femelles aux stades de 100 à 200 mg; cette dégénérescence cellulaire est de faible importance par rapport à celle qui affecte les extrémités caudales de ces canaux.

([5]) Chez les embryons de *Lacerta viridis* les canaux de Müller pénètrent dans la paroi de l'urodæum au stade de 200 mg.

([6]) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4822.

([7]) Ce phénomène de dégénérescence cellulaire se produit également chez les embryons femelles décapités (embryons pesant de 120 à 150 mg, sacrifiés de 20 à 26 jours après la décapitation).

([8]) Ceci est à rapprocher des processus observés par Forsberg et Olivecrona ([2]) chez l'embryon de Poulet.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale,*
20, *rue des Moulins, Sannois, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Carence matérielle et carence physiologique en calcium. Effets comparés de la vitamine D et du lactose à l'encontre de ces carences.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis**, présentée par M. Robert Courrier.

Il existe des analogies entre les signes de la carence physiologique, par défaut d'utilisation du calcium, et ceux de la carence par privation de cet élément. Dans les deux cas, la vitamine D tend à prévenir l'apparition des troubles, alors que le lactose n'intervient qu'en présence de calcium.

Nous avons vu précédemment qu'un régime équilibré, de teneur convenable en calcium et en phosphore, mais privé des facteurs exogènes de l'utilisation du calcium, provoque chez le Rat des perturbations de la calcémie et de l'ossification qui rappellent celles obtenues avec des régimes privés de calcium (1).

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier parallèlement les manifestations des carences calciques, soit matérielle, soit physiologique et de comparer les actions respectives de la vitamine D et du lactose sur la prévention de ces carences.

Conditions expérimentales. — 48 rats albinos mâles, âgés de 21 jours et pesant de 31 à 37 g sont répartis en deux groupes égaux appelés « hypocalcique » et « normocalcique ». Ceux du premier groupe reçoivent un régime à 50 mg de calcium pour 100 g et les autres un régime à 600 mg pour 100 g. Les 18 animaux de chaque groupe sont répartis en trois lots nommés « sans facteur d'utilisation », « lactose » et « vitamine D » selon le type de régime administré.

Le régime « sans facteur d'utilisation » contient en grammes pour 100 g : amidon de blé, 69,5; caséine purifiée, 18; huile d'arachide, 8; mélange vitaminique, 1 (1); mélange salin, 3 (1); oxyde de titane, 0,5; acétate d'axérophtol, 0,0002. Les régimes « lactose » et « vitamine D » diffèrent du précédent, le premier par la substitution de 20 % de lactose à la même proportion d'amidon, le second par l'incorporation de 20 U. I. de calciférol pour 100 g de régime.

Les animaux sont sacrifiés après 25 jours d'expérience. La teneur du sérum en calcium est déterminée par la méthode de Kingsley et Robnett (1). La mesure de l'activité phosphatasique osseuse est effectuée sur le tiers distal du fémur au-dessus du cartilage de conjugaison, au moyen de la méthode de Bessey et coll. (2). Les tibias sont prélevés et mesurés. Un examen histologique porte sur le plateau tibial.

Résultats. — La comparaison des résultats relatifs aux animaux des deux lots « sans facteur d'utilisation » montre que la présence de calcium dans le régime fait doubler le gain de poids corporel et augmente d'environ 20 % la longueur du tibia. Mais les signes de rachitisme sont assez semblables que les rats reçoivent ou non du calcium : la calcémie

chute de moitié, l'activité phosphatasique osseuse double, le cartilage de conjugaison irrégulier est très épais, les travées osseuses sont rares, larges et contournées. Ces dernières sont cependant moins désorganisées chez les animaux dont le régime comporte du calcium.

			Tibia.		Sérum.
	Nourriture (g/jour).	Gain de poids (g).	Longueur (mm).	Activité (*) phosphatasique.	— Calcium (mg/l).
Sevrage	–	–	19,4	23	106
Hypocalcique :					
Sans facteur d'utilisation	4,2	26	22 ± 1,7	42	55 ± 7
Lactose	4,6	26	22,5 ± 1,6	46	54 ± 4
Vitamine D	5,8	36	25,1 ± 1,8	74	70 ± 7
Normocalcique :					
Sans facteur d'utilisation	7	54	26,7 ± 0,5	47	61 ± 7
Lactose	7	58	27,2 ± 1,2	31	98 ± 5
Vitamine D	8,3	79	29,2 ± 0,9	21	102 ± 6

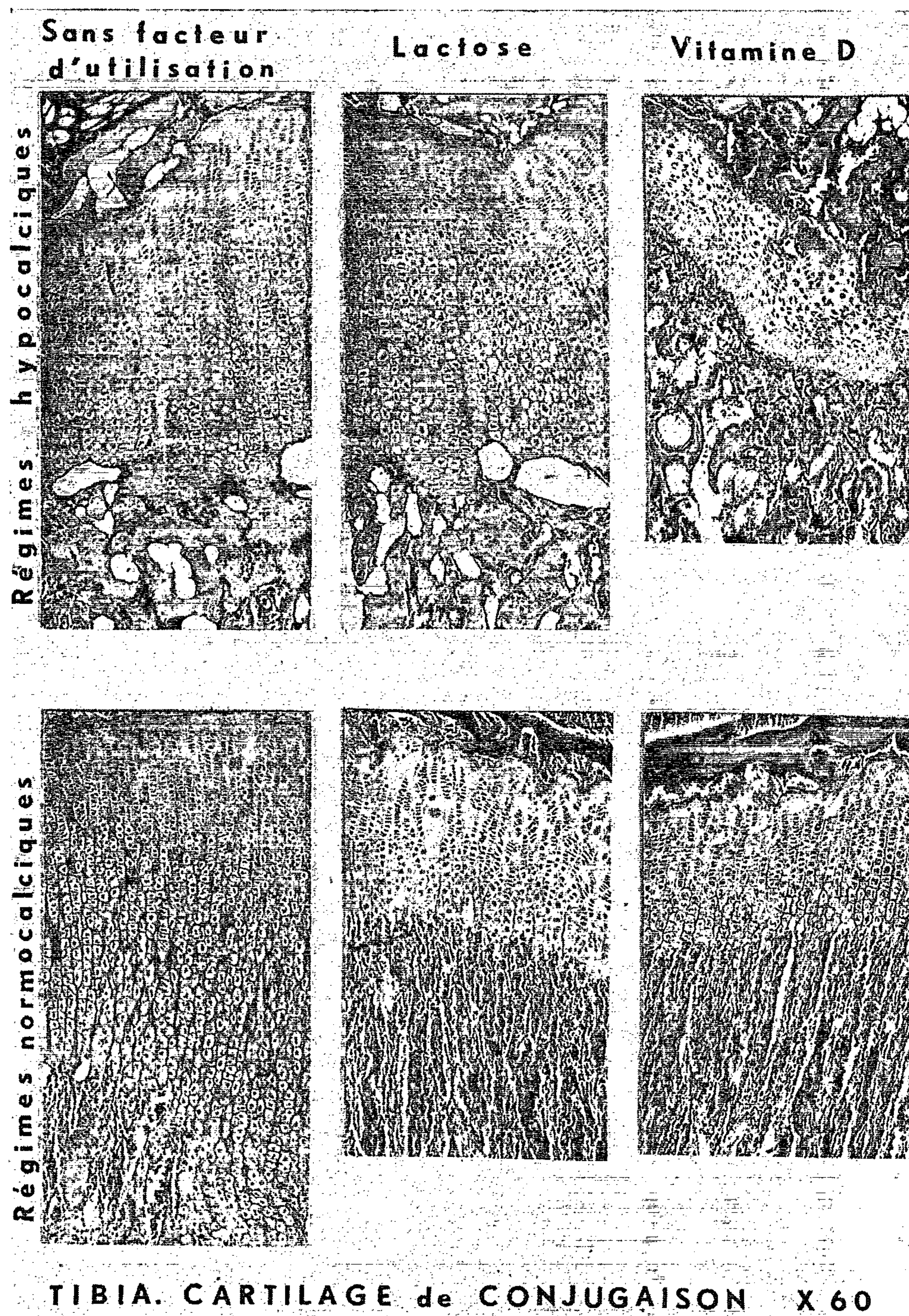
(*) En milligrammes de phosphore libéré par gramme d'os en 1 h. à 38°.

Si nous étudions l'action de la vitamine D chez les animaux privés ou non de calcium nous observons que dans les deux cas elle améliore la croissance pondérale ainsi que la croissance du tibia. Son rôle en régime normalement calcique, d'assurer une calcémie et une ossification normales, est bien connu. En régime hypocalcique elle tend aussi à s'opposer à la chute de la calcémie (70 mg/l contre 55 mg en son absence), tandis que, dans ces conditions, elle élève considérablement l'activité phosphatasique osseuse; le cartilage d'ossification, bien que sinueux, est étroit et les travées osseuses présentent une orientation définie.

L'examen des résultats fournis par les deux lots « lactose » révèle que, en régime hypocalcique, ce glucide n'a pas d'effet sur l'utilisation du calcium puisque les troubles sanguins et osseux des animaux de ce lot sont les mêmes que ceux des rats du lot hypocalcique « sans facteur d'utilisation ». En régime normocalcique, le lactose, par contre, exerce un effet favorable, analogue à celui de la vitamine D.

Discussion. — L'insuffisance de la croissance pondérale des animaux dont le régime est à la fois très pauvre en calcium et privé de facteurs d'utilisation est liée à la faible consommation alimentaire. L'absence de facteurs d'utilisation rend compte du fait que des rats, qui reçoivent un régime normalement calcique, présentent des troubles analogues à ceux des animaux privés de calcium. Mais il est étonnant que des animaux, rachitiques en régime normocalcique, retiennent d'importantes quantités de calcium ([3]). Quel est donc le lieu de fixation de ce calcium et quel est son rôle ?

L'effet favorable de la vitamine D sur la croissance a été attribué à une stimulation de l'appétit ([4]) et l'on peut penser que l'allongement du tibia



TIBIA. CARTILAGE de CONJUGAISON X 60

est une des conséquences de cette stimulation. L'action de cette vitamine sur l'ostéogenèse et sur la calcémie en régime hypocalcique ne peut être attribuée à une meilleure absorption intestinale du calcium : selon Causeret et Hugot ([5]), elle n'exerce aucun effet quantitatif sur l'absorption et la rétention du calcium chez le Rat soumis à un régime très pauvre en cet

élément. Avec Carlsson (6) nous pouvons penser que le taux de calcium sérique plus élevé est le résultat d'une mobilisation du calcium de l'os. Cette ostéolyse procurerait, en l'absence d'apport exogène, le calcium nécessaire aux néoformations osseuses observées. La forte activité phosphatasique osseuse observée serait en rapport avec de telles circonstances.

Notons que, dans ces conditions expérimentales, caractérisées par un défaut d'apport calcique, où présentement le lactose est inefficace, nous avons décelé antérieurement une légère activité antirachitique du lactose, bien moindre, cependant, que celle de la vitamine D (7). L'existence certaine de divers composés actifs dans un régime beaucoup moins pur et défini que le régime de l'expérience actuelle peut être à l'origine de cette constatation.

Les présentes observations s'accordent bien avec celles de Lengeman (8) montrant que lactose et calcium doivent être simultanément présents dans la même anse intestinale pour que le glucide accroisse la fixation du calcium. Ce glucide qui, sans apport extérieur de calcium, n'exerce aucune influence sur les critères enzymatique, morphologique et histologique employés pour caractériser le degré de rachitisme, n'intervient pas directement sur l'ostéogenèse. Par contre, en présence de calcium, non seulement le lactose augmente la rétention de cet élément, ce qui est nécessaire et non suffisant, mais il le rend utilisable.

(1) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.
(2) O. A. Bessey, O. H. Lowry et M. J. Brock, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 321.
(3) P. L. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1649.
(4) D. Hugot et J. Causeret, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1340.
(5) J. Causeret et D. Hugot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2467.
(6) A. Carlsson, *Acta Physiol. Scand.*, 26, 1952, p. 212.
(7) Y. Dupuis et P. L. Fournier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2451.
(8) F. W. Lengeman, *J. Nutr.*, 69, 1959, p. 23.

(Laboratoire de Physiologie des Vitamines, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Obtention par hydrolyse enzymatique de substances dialysables douées d'une activité en facteur intrinsèque chez le Cobaye.* Note (*) de MM. **René Wolff**, **Pierre Nabet** et Mlle **Marie-Claude Jamaigne**, présentée par M. Léon Binet.

L'hydrolyse par la trypsine d'un extrait de muqueuse gastrique de porc, fait apparaître, de façon transitoire, des produits dialysables doués d'une activité en facteur intrinsèque. Ces derniers sont détruits au cours d'une phase ultérieure de la digestion.

Les tentatives de purification du facteur intrinsèque, à partir de suc gastrique humain, ou d'extraits de muqueuse gastrique du porc, se sont heurtées à des difficultés considérables, en raison de la nature protéinique du constituant actif et de celle des impuretés, auxquelles il est mélangé.

Cependant toute une série de données font penser qu'il est, en fait, constitué par une petite molécule. Ainsi Helmer et coll. [1] avaient montré que l'ultrafiltrat d'un suc gastrique précipité par la caséine conserve encore une partie de son activité en facteur intrinsèque. Williams et Ellenbogen [2] avaient réussi à préparer un extrait purifié, de poids moléculaire de 5 000. Quoi qu'il en soit, il semble que, dans le suc gastrique, le facteur intrinsèque soit ancré sur une molécule protéinique ou muscoprotéinique qui le rendent adialysable et non ultrafiltrable.

A défaut de pouvoir, par des moyens physiques, dissocier ces produits d'absorption, il semble que le dédoublement, par voie enzymatique, puisse fournir des résultats plus prometteurs, si les conditions de milieu et la nature même de l'action enzymatique n'ont pas d'emblée pour effet de détruire, dès le début, l'activité en facteur intrinsèque du produit. Tel est le cas de l'action enzymatique de la trypsine. Alors que, à faible concentration et en moins de 24 h, cet enzyme n'attaque pas sensiblement le facteur intrinsèque, en présence d'une forte concentration, le facteur intrinsèque est détruit en 24 h.

Dans l'hypothèse d'une action enzymatique progressive, il y a lieu d'admettre, dans un premier temps, la libération du facteur intrinsèque et sa transformation en une molécule dialysable, puis une dégradation enzymatique de la molécule aboutissant à sa destruction totale. En éliminant, par dialyse et ultrafiltration du mélange, les petites molécules, au fur et à mesure qu'elles se forment, on doit pouvoir y déceler une activité en facteur intrinsèque. C'est ce que vérifie l'expérience.

Partie expérimentale. — On a soumis une fraction d'extrait de muqueuse gastrique, purifiée par précipitation au sulfate d'ammonium [3], à l'action de la trypsine dans un tube de cellophane et soumis le liquide en même temps à une ultrafiltration et une dialyse pendant 24 h. Le dialysat-ultrafiltrat est lyophilisé et l'on a effectué sur le résidu la recherche de

l'activité en facteur intrinsèque par la méthode simplifiée dérivant de celle au segment intestinal du Cobaye ([4]).

Mode opératoire. — On prépare un mélange de 100 mg de fraction A. S. ([3]) d'un extrait de muqueuse gastrique de porc, 100 mg de trypsine Sigma deux fois cristallisée, dialysée et lyophilisée, dans 50 ml de solution tampon, 0,2 M à pH 7,4, constitué par les mélanges borate-acide borique, ou pyridine-acide acétique; $CaCl_2$: 0,005 M; merthiolate de sodium : 1/100 000. (dans les expériences en milieu borate, on a opéré sur 10 ml de solution). La réaction est effectuée dans plusieurs tubes Visking 8/32 fixés sur une rampe et le mélange est soumis à une pression d'azote de 10 cm de mercure. Les tubes plongent dans 5 l de solution tampon (ou 100 ml de tampon borate) + $CaCl_2$ + merthiolate, à 37° C pendant 24 h. Les échanges sont accélérés grâce à une agitation mécanique de la solution extérieure.

Après lyophilisation du dialysat-ultrafiltrat, on mesure l'activité d'une solution à 1 mg/ml et des dilutions suivantes de celle-ci : 1/4, 1/16, 1/64. Voici les résultats :

TABLEAU I.

Activité en F.I. (nombre de c.p.m. pour 1 ml de solution à 1 mg/ml et des dilutions de 1 ml au 1/4, au 1/16, au 1/64).

	Dilutions			
	non diluée.	1/4.	1/16.	1/64.
a. Tampon borate. Durée : 48 h (Moyenne de deux expériences)....	155	149	104	85
b. Tampon pyridine. Durée : 24 h (Moyenne de cinq expériences)....	101	76	66	52
$\sigma = \pm$	23	21	12	11

On s'est, d'autre part, assuré de la non-ultrafiltrabilité de la fraction A. S. non hydrolysée et de l'inocuité dans les essais sur l'intestin de Cobaye des mélanges tampon et produits antiseptiques aux concentrations utilisées.

Ces résultats montrent, qu'on peut obtenir des produits dialysables doués d'une grande activité en facteur intrinsèque. Mais, en raison des fuites toujours possibles au cours des ultrafiltrations et des erreurs considérables qui pourraient en résulter, il a paru indispensable d'éliminer celles-ci, en soumettant les produits obtenus à une nouvelle dialyse, en l'absence, par conséquent, de toute pression hydrostatique et à mesurer l'activité de ce deuxième dialysat. Celui-ci conserve son activité en facteur intrinsèque, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante :

TABLEAU II.

	Dilutions			
	non diluée.	1/4.	1/16.	1/64.
Dialysat-ulrafiltrat (Moyenne de deux expériences)...........................	90	67	69	43
Même solution dialysée à nouveau. Dialysat (Moyenne de deux expériences)..........	71	51	54	49

. . . .

Ces expériences permettent d'exclure toute erreur technique possible, et elles apportent la preuve formelle de l'existence de produits dialysables doués d'une activité en facteur intrinsèque qui apparaissent au cours de l'hydrolyse enzymatique par la trypsine d'extraits de muqueuse gastrique du porc.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) O. M. Helmer, P. J. Fouts et L. G. Zerfas, *Amer. J. Med. Sc.*, 188, 1934, p. 184-193.

(2) W. L. Williams et L. Ellenbogen, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 336.

(3) L. Ellenbogen, S. L. Burson et W. L. Williams, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 97, 1958, p. 760-764.

(4) R. Wolff, P. Nabet et M. F. Bertheau, *Presse Médicale*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine,*
30, *rue Lionnois, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIOLOGIE. — *L'immunité tissulaire par les facteurs de restauration.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un tissu qui vient de subir une lésion locale, se partage en deux zones qui présentent des activités très différentes. La *zone lésée* libère des déchets de lyse spécifiques. Sous l'afflux de ces déchets, l'ensemble du tissu se transforme en *zone de synthèse* et libère les facteurs de restauration. Ces échanges sont observés après des lésions très diverses et permettent de définir un mode d'immunité proprement tissulaire pour le maintien des structures.

L'expérimentation sur des lésions très diverses ([1]) met en évidence un mode d'immunité très particulier qui apparaît après une lésion locale et qui consiste en une réaction générale du tissu pour le maintien de sa structure. Cette immunité est spécifique à chaque tissu et toutes ses étapes restent localisées à l'intérieur du même tissu.

1. Cette immunité se manifeste après la répétition de la même lésion à quelques jours d'intervalle. L'analyse montre l'intervention constante du désoxyribose, ce qui signifie l'intervention du DNA dans la lésion et dans sa restauration.

La première lésion entraîne la destruction immédiate d'un certain nombre de molécules de DNA. En conséquence, les déchets de lyse qui sont déversés dans la circulation comportent nécessairement certains constituants du DNA et le désoxyribose. Or ces déchets ne sont pas quelconques, puisqu'ils ont conservé leur spécificité d'origine par suite de l'intervention de la désoxyribonucléase. Le phénomène inattendu et caractéristique consiste dans l'augmentation du taux du désoxyribose qui est constatée, aussitôt après la lésion, dans tout l'ensemble du tissu resté normal.

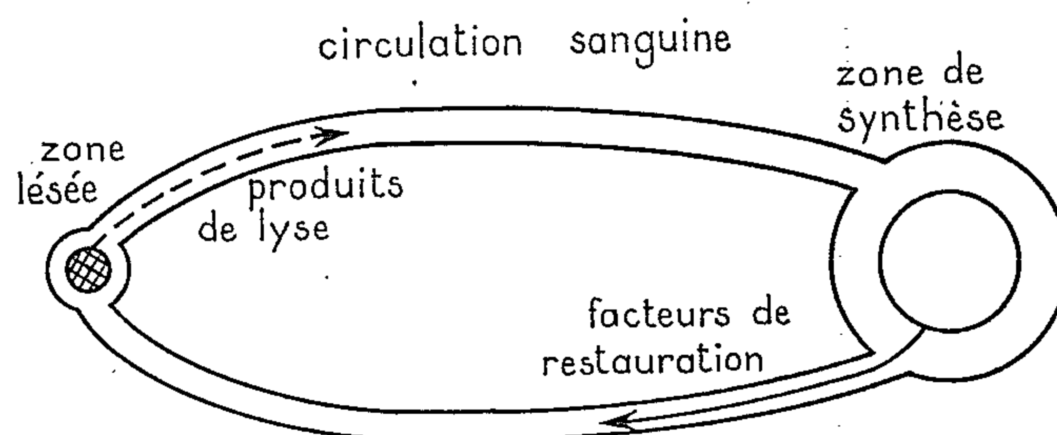
Il faut donc admettre que la lésion initiale a envoyé une information immédiate à tout le tissu resté jusqu'ici au repos et qu'elle y a stimulé la synthèse des constituants du DNA.

La seconde lésion, pratiquée sur un endroit quelconque du tissu, disloque les nucléoprotéines à un moment où elles se trouvent en pleine activité synthétique et en libère directement les constituants du DNA. Ces constituants vont se comporter comme facteurs de restauration, et entraînent la réparation de l'une et de l'autre des deux lésions. A partir de ce moment le sérum de cet animal permet le traitement d'un animal soumis à une lésion du même type, une brûlure ou une radiolésion par exemple.

Les dosages du désoxyribose, pratiqués simultanément dans le tissu lésé, dans le sang et dans l'ensemble du tissu, permettent une représentation générale de ce mode d'immunité (schéma).

Ce mode d'immunité est par conséquent strictement tissulaire, puisque toutes ses modalités restent localisées à l'intérieur du tissu qui vient de subir une lésion partielle. La circulation sanguine n'intervient que pour

le transport, sans modifier sa structure, à condition que les molécules en transit n'exercent pas de réactions réciproques, comme dans le cas du choc anaphylactique. Par conséquent, l'immunité tissulaire est tout à fait différente de l'immunité humorale, en dehors du cas où l'agression concerne le tissu lymphoïde : les facteurs de restauration se confondent alors avec les globulines sériques.



Cycle de la synthèse des facteurs de restauration
(par le même tissu après une lésion locale).

Après une lésion locale, il apparaît dans le tissu intéressé, deux zones d'activités très différentes : d'une part, la *zone lésée* qui libère ses déchets spécifiques de lyse et, d'autre part, l'ensemble du tissu qui se transforme, sous l'afflux de ces déchets, en *zone de synthèse* et libère les facteurs de restauration.

2. Le simple examen du schéma fixe les conditions requises pour cette immunité. *a*. La latence entre le moment de la lésion et celui de l'apparition des facteurs de restauration dépend évidemment de l'activité du tissu et des conditions de la circulation. *b*. L'importance de la lésion, c'est-à-dire celle des déchets de lyse, doit être suffisante pour alerter la synthèse. *c*. Une proportion notable du tissu doit rester intacte, de façon à pouvoir effectuer la synthèse des facteurs de restauration.

3. Il est encore à noter que les facteurs de restauration restent sans action sur l'agent responsable de la lésion et que leur intervention se limite à la restauration des structures, c'est-à-dire des cellules dont l'ensemble constitue un tissu.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1963, p. 1050; *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 811 et 1965.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie physique.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Modifications ultrastructurales des glandes androgènes de* Carcinus mænas *L.* (*Crustacé Décapode*) *consécutives à l'ablation des pédoncules oculaires.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Meusy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les glandes androgènes de *Carcinus mænas* L. hypertrophiées par suite de l'ablation des pédoncules oculaires, présentent vues en coupes sous le microscope électronique les particularités suivantes :

— Le réticulum endoplasmique subit toujours une dégranulation, la plupart des ribosomes se trouvant libres ou groupés en petits agrégats.

— Par endroits apparaît un réticulum endoplasmique totalement agranulaire prenant l'aspect de « mèches de cheveux ondulés » ou de « couronnes ».

Les glandes androgènes du Crabe *Carcinus mænas* L. sont constituées par des cordons pelotonnés, assez lâches, qui longent chaque canal déférent dans sa région subterminale [(1), (2)].

L'ablation des pédoncules oculaires chez des *Carcinus* dont la longueur céphalothoracique s'échelonne de 0,75 à 1,5 cm provoque une hypertrophie considérable des glandes androgènes et des tractus génitaux, ainsi qu'une maturité avancée des testicules [(3), (2)]. Les auteurs supposent que les modifications des testicules et des tractus sont la conséquence de l'hyperactivité des glandes androgènes. Signalons en outre que des larves de *Callinectes sapidus* R. privées de leurs pédoncules oculaires dès le premier jour du stade mégalope donnent des crabes des deux sexes (4). Cette expérience démontre que l'ablation des pédoncules oculaires faite *avant* toute différenciation sexuelle interne et externe, n'empêche pas le développement des glandes androgènes et la réalisation du sexe mâle.

Nous avons entrepris l'étude de l'ultrastructure de la glande androgène hypertrophiée comparativement à celle de la glande androgène normale. Nous nous sommes adressé à des *Carcinus* de 2,5 à 6 cm de longueur céphalothoracique, c'est-à-dire tous pubères. Dans une première série d'expériences nous avons conservé durant 36 jours quatre animaux pédonculectomisés et quatre témoins (septembre-octobre 1964). Dans une seconde série d'expériences quatre animaux pédonculectomisés et sept témoins ont été maintenus en élevage pendant 48 jours (février-mars 1965) (5). Aucun n'a mué pendant la durée des expériences.

Nous avons prélevé l'une des deux glandes androgènes pour l'étude au microscope ordinaire (fixation au Helly) et l'autre pour l'étude au microscope électronique (fixation à l'acide osmique à 4 % tamponné par le liquide de Palade, inclusion à l'araldite, coloration à l'acétate d'uranyle et observation aux microscopes O. P. L. et Hitachi).

Les glandes androgènes des animaux pédonculectomisés sont beaucoup plus volumineuses que celles des témoins. En coupes histologiques, leurs cordons présentent une largeur supérieure de 50 à 150 % à celle des cordons

des glandes témoins et qui peut atteindre 60 μ. L'hypertrophie du cytoplasme cellulaire et la diminution du rapport nucléo-cytoplasmique sont manifestes bien que les dimensions des noyaux soient légèrement plus grandes chez les opérés que chez les témoins (environ $3,8 \times 6,3$ μ contre $2,8 \times 5$ μ). Les quelques réactions histochimiques que nous avons tentées n'ont pas révélé de différence très nette entre témoins et opérés (APS, gallocyanine, Salazar) ([6]). Signalons toutefois un plus fort noircissement à l'acide osmique des glandes hypertrophiées. Contrairement à ce qui se passe chez des *Carcinus* de plus petite taille et surtout chez des sujets impubères ([2]), les dimensions et l'aspect des canaux déférents n'apparaissent pas sensiblement modifiés à la suite de la pédonculectomie. Les testicules sont peut-être un peu plus gonflés mais il n'est pas possible de l'affirmer sans données numériques précises.

En microscopie électronique ([7]), la glande androgène des *Carcinus* témoins montre un réticulum endoplasmique granulaire, se présentant généralement sous l'aspect de petites vésicules sphériques ou ovoïdes mesurant de 500 à 1300 Å et bordées de ribosomes (*fig.* 1). Les formes allongées sont beaucoup plus rares. Les mitochondries sont banales, de forme plus ou moins allongée avec des crêtes transversales assez peu nombreuses. L'appareil de Golgi est assez bien développé. On remarque aussi la présence fréquente de microtubules intracytoplasmiques et l'abondance des membranes cellulaires due à l'enchevêtrement des prolongements cytoplasmiques des cellules. Cette ultrastructure, et en particulier la richesse en réticulum endoplasmique granulaire, donnerait à penser que l'hormone androgène est plus probablement de nature polypeptidique ou protéique que de nature lipidique [([7]), ([8])].

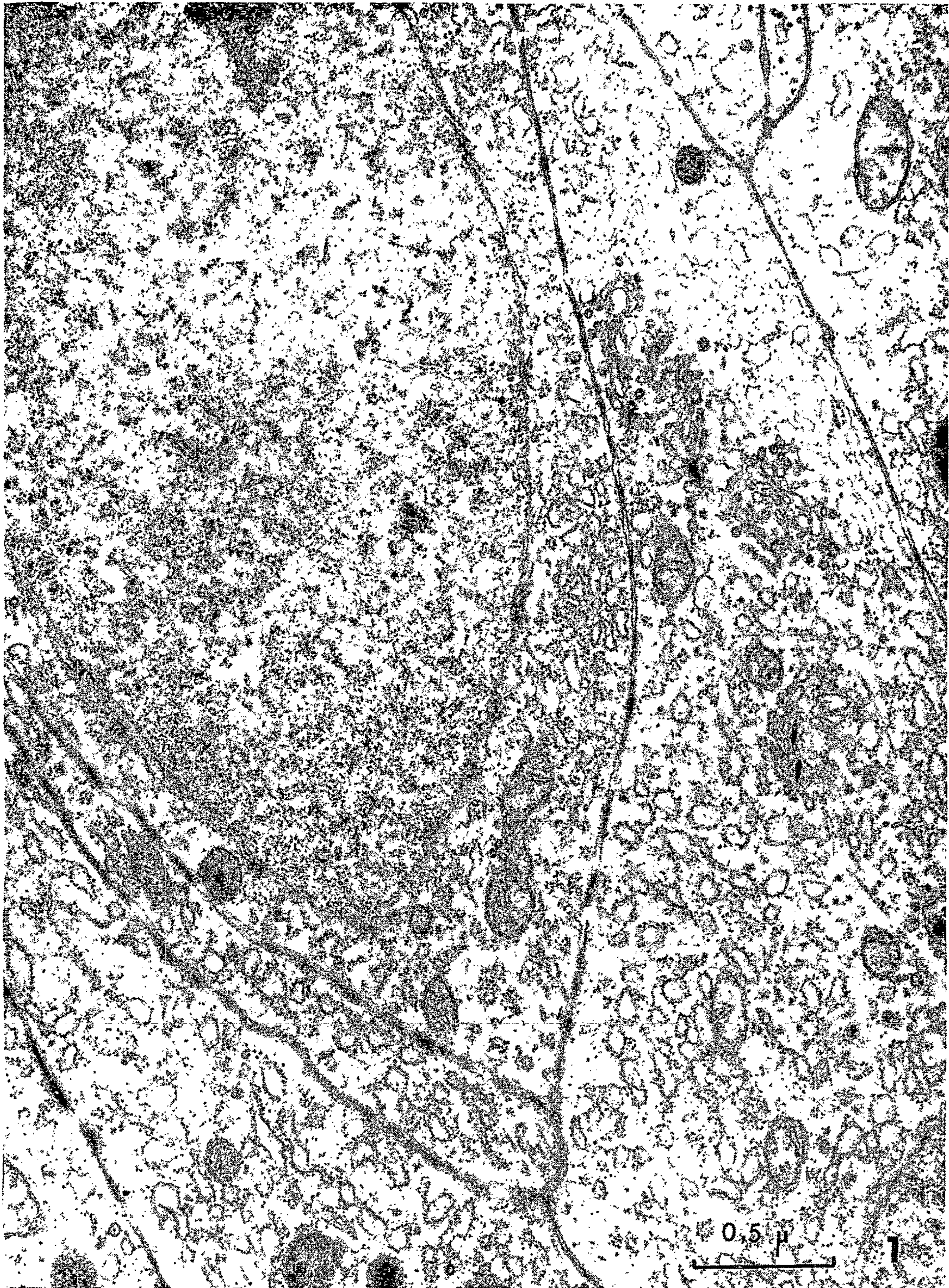
Chez les opérés, on assiste à des modifications de ce réticulum endoplasmique. Il est plus dense et subit une importante dégranulation. La majorité des ribosomes sont libres ou groupés en petits agrégats (*fig.* 2). Nous avons rencontré cet aspect chez la totalité des opérés (8 individus). Chez les témoins, seulement certaines régions de trois glandes (sur un total de 11) le présentaient. Les cellules androgènes des animaux opérés paraissent donc maintenues dans une phase que celles des témoins ne font que traverser.

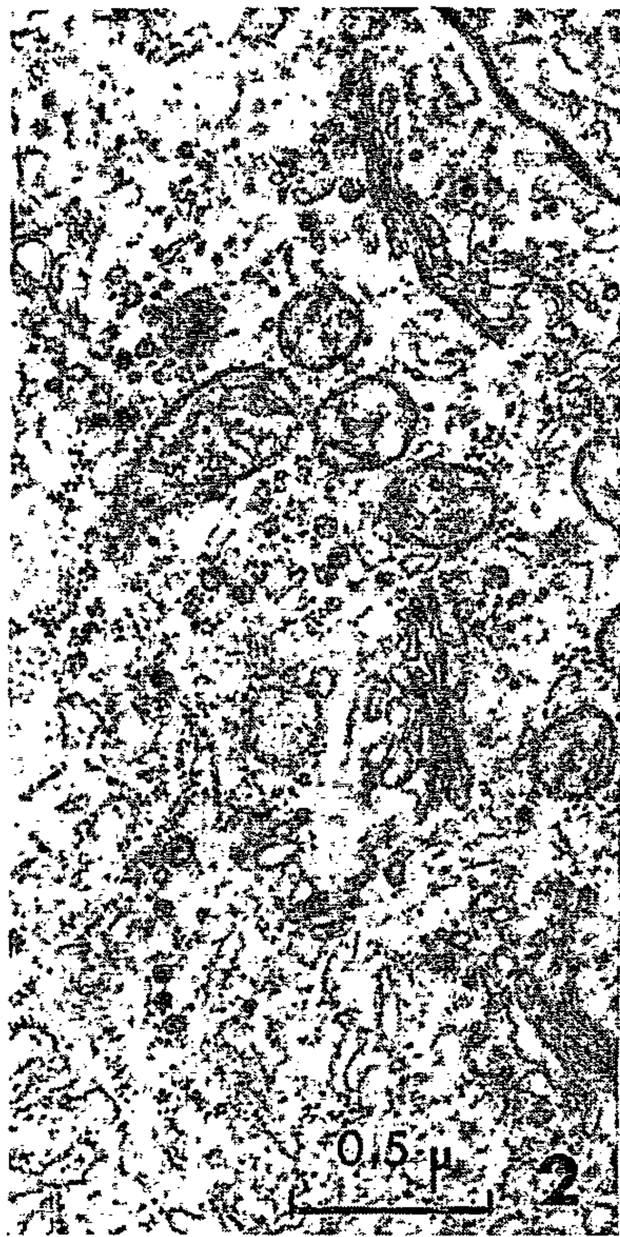
De plus, le réticulum endoplasmique de la plupart des opérés se présente par endroits sous une forme nouvelle : totalement agranulaire, il est alors constitué de lamelles très serrées, ayant l'aspect de « mèches de cheveux ondulés » ou de « couronnes » (*fig.* 3 et 4). La filiation entre ce nouvel

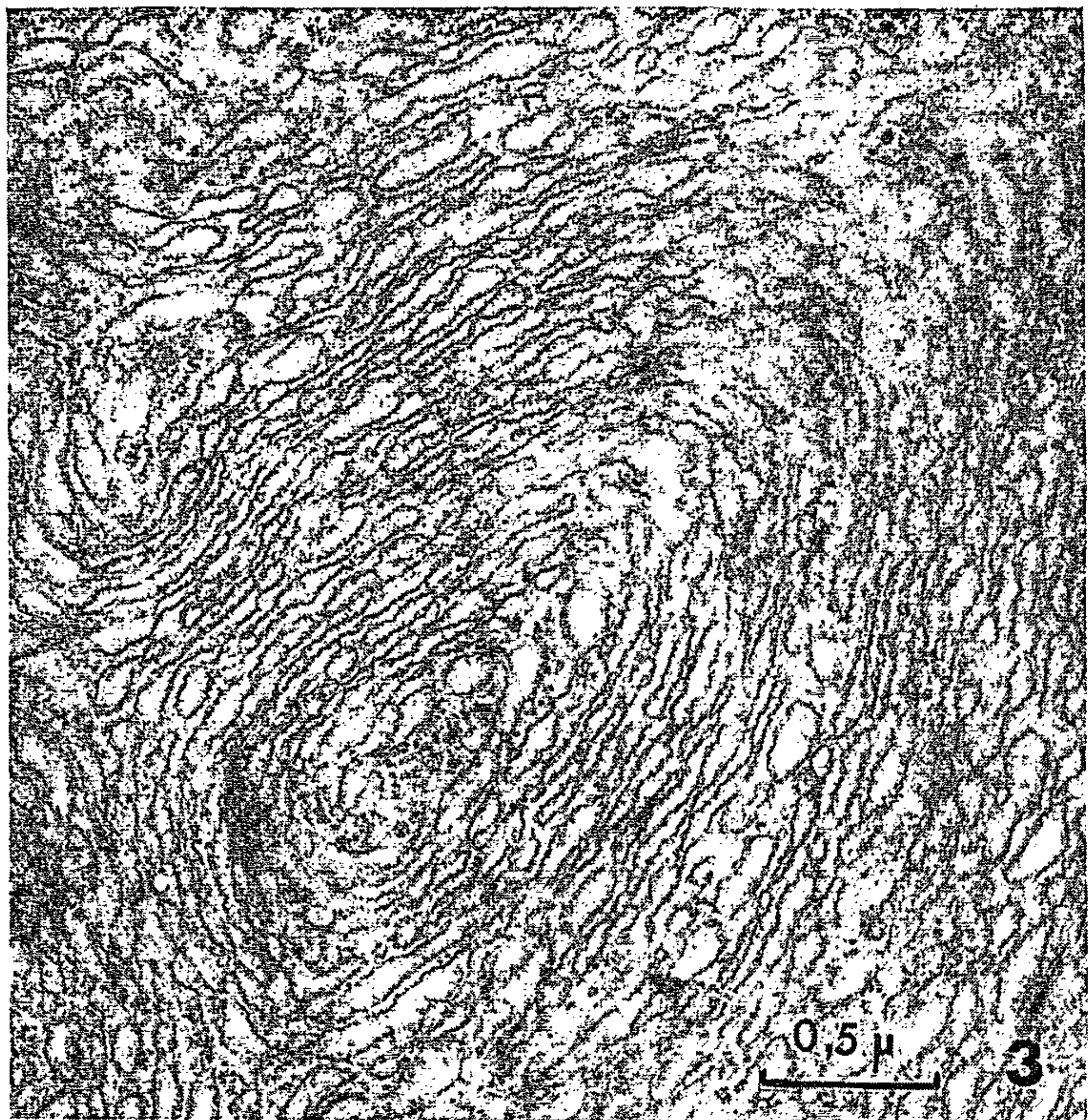
EXPLICATIONS DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Glande androgène normale de *Carcinus mænas* L. (témoin). Remarquer le réticulum endoplasmique granulaire, composé de petites vésicules sphériques ou ovoïdes.


0,5 µ
1


0,5 µ
2


0,5 µ
3

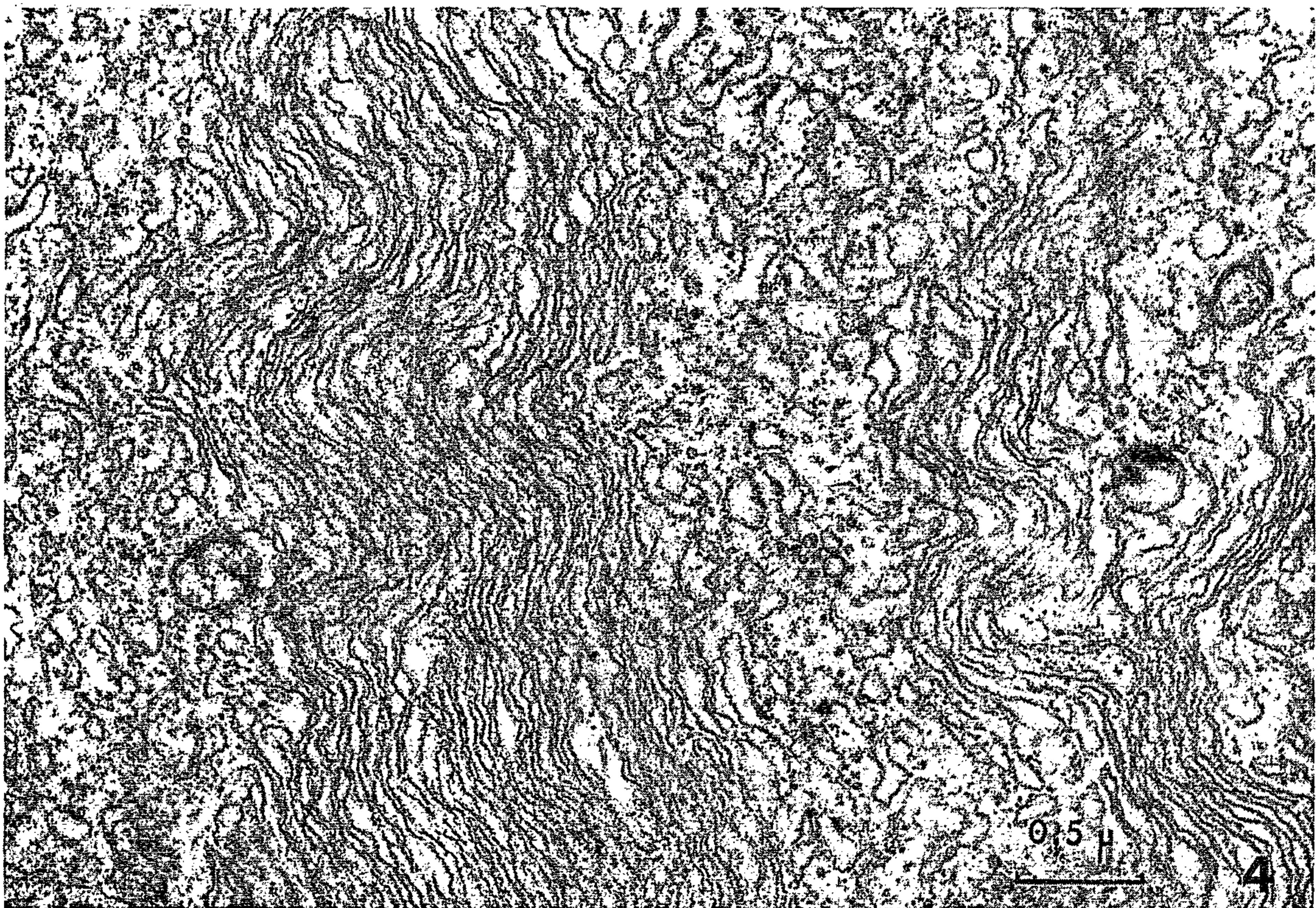

0,5 µ
4

Planche II.

Fig. 2. — Glande androgène de *Carcinus mænas* L., 36 jours après l'ablation des pédoncules oculaires. Noter la dégranulation partielle du réticulum endoplasmique et la présence de ribosomes libres ou groupés en petits agrégats.

Fig. 3. — Glande androgène de *Carcinus mænas* L., 36 jours après l'ablation des pédoncules oculaires. Réticulum endoplasmique agranulaire en forme de « couronne ».

Fig. 4. — Glande androgène de *Carcinus mænas* L., 48 jours après l'ablation des pédoncules oculaires. Réticulum endoplasmique agranulaire en forme de « mèches de cheveux ondulés ».

aspect du réticulum endoplasmique et l'autre sont souvent visibles. Les autres organites cellulaires ne paraissent pas avoir subi de modifications mais se trouvent dispersés dans une masse cytoplasmique beaucoup plus grande que chez les témoins.

Discussion. — L'interprétation des modifications observées dans l'ultrastructure des glandes androgènes de *Carcinus* après l'ablation des pédoncules oculaires nous paraît délicate. En particulier, la signification physiologique du réticulum endoplasmique en forme de « mèches de cheveux ondulés » ou de « couronnes » nous échappe. En ce qui concerne la dégranulation du réticulum endoplasmique et la présence de ribosomes libres ou en petits agrégats, il faut rappeler que les cellules en pleine croissance, par exemple les cellules embryonnaires, présentent également des ribosomes indépendants de tout réticulum endoplasmique. Beaucoup d'auteurs pensent que cet état correspond à des cellules synthétisant des protéines pour elles-mêmes et n'en sécrétant pas [(9), (10), (11)].

Ces remarques donnent à penser que les glandes androgènes des animaux pédonculectomisés ont leur croissance stimulée en permanence, mais elles ne vont pas dans le sens de l'idée d'une hypersécrétion.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1168-1169.

(2) N. Demeusy, *Cahiers de Biologie marine*, 1, 1962, p. 259-278.

(3) N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1104-1107.

(4) H. Charniaux-Cotton et J. D. Costlow, Communication personnelle.

(5) Les élevages ont été réalisés en aquarium d'eau de mer à circuit fermé.

(6) Ces réactions histochimiques seront exposées à l'occasion d'une prochaine publication. *Zool. Jb. Physiol.* (Symposium über Vergleichende Endokrinologie der wirbellosen Tiere, Jena, Juni 1965.)

(7) H. Charniaux-Cotton, J. J. Meusy et C. Zerbib, *Crustaceana*, 8, 1964-1965 (sous presse).

(8) D. S. King, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 4, 1964, p. 533-544.

(9) K. R. Porter, in *Biological structure and function* (*Proceedings of the first I. U. B./I. U. B. S. International Symposium*, Stockholm, 1960), T. W. Goodwin et O. Lindberg, éd., Ac. Press, vol. 1, 1961, p. 127-155.

(10) F. Haguenau et K. H. Hollmann, *Ibid.*, p. 169-194.

(11) M. S. C. Birbeck et E. H. Mercier, *Nature*, 189, 1961, p. 558-560.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE. — *Anomalies des pôles obtenues par l'action du sélénium sur les mitoses de segmentation chez des espèces résistantes. Comparaison avec l'effet de l'éthylaminodésacétylcolchicide.* Note (*) de M. PAUL SENTEIN, présentée par M. Robert Courrier.

Chez deux espèces de *Triturus* l'action du dioxyde de sélénium M/100 sur les mitoses de segmentation est plus faible que chez *Pleurodeles* dans les mêmes conditions, d'où l'apparition de « pôles creux » et l' « échappement » des centrioles principaux, qui se séparent du fuseau. Ces phénomènes révèlent l'importance de la *dominance* des pôles principaux dans la mitose normale et permettent d'analyser le rôle joué par son affaiblissement dans la libération des pôles secondaires.

Chez *Pleurodeles waltlii* Michah., espèce très sensible aux agents antimitotiques, le dioxyde de sélénium à M/100 fait apparaître après 1 h des « pseudofuseaux » à la place des pôles normaux d'une mitose de segmentation [1]. Mais chez *Triturus alpestris* Laur. et *Triturus helveticus* Raz., espèces toujours moins sensibles, la même solution agit plus faiblement, à la façon d'une concentration à M/200 chez le Pleurodèle : dans ces régions polaires, limitées extérieurement par une zone de densité accrue, on distingue une partie centrale, moins dense (« pôles creux ») (*fig.* 2, 14) et, au milieu d'elle, la densification qui entoure le centriole (« pôles en cocarde ») (*fig.* 4, 7, 13). Dans la zone périphérique densifiée on peut, avec plus ou moins de netteté, voir se former des *pôles secondaires*, distincts du *pôle principal*, qui reste au centre. Ces pôles secondaires, s'ils s'étaient éloignés davantage les uns des autres, tout en restant reliés par un ensemble plus dense et cohérent de fibrilles, auraient constitué des « pseudofuseaux ». Mais dans les deux espèces de *Triturus* ces pseudofuseaux sont exceptionnels. On y observe couramment une série graduelle de figures, les unes se rapprochant des pseudofuseaux (inhibitions plus fortes, observées chez *Pleurodeles*), les autres d'images obtenues aussi chez des œufs de *Triturus* par l'action de l'amphétamine [2] et qui représentent *le degré le plus inférieur de l'action inhibitrice :* « vésiculisation des pôles », avec ou sans « échappement » du pôle principal, qui se sépare du fuseau.

Chez *Triturus alpestris* Laur., avec la même concentration de M/100, on observe toutes les formes de transition possibles : la prémétaphase de la figure 1, tirée d'un œuf indivis traité, montre que l'atteinte des chromosomes gélatinisés et agglutinés précède celle de la polarité, qui est ici normale. Dans une morula de la même série, traitée de la même façon (*fig.* 2), une métaphase montre des « *pôles creux* » typiques, tout à fait semblables à ceux qui ont été observés avec le sulfate d'amphétamine à 1/500 après 8 h [2]. Mais dans la figure 3, provenant de la même morula, ce « creusement » du pôle s'accompagne d'un « *échappement* » *du centre cellulaire et du matériel de la centrosphère qui l'entoure, le tout se séparant du fuseau, ici nettement tronqué par une densification en forme d'arcade*

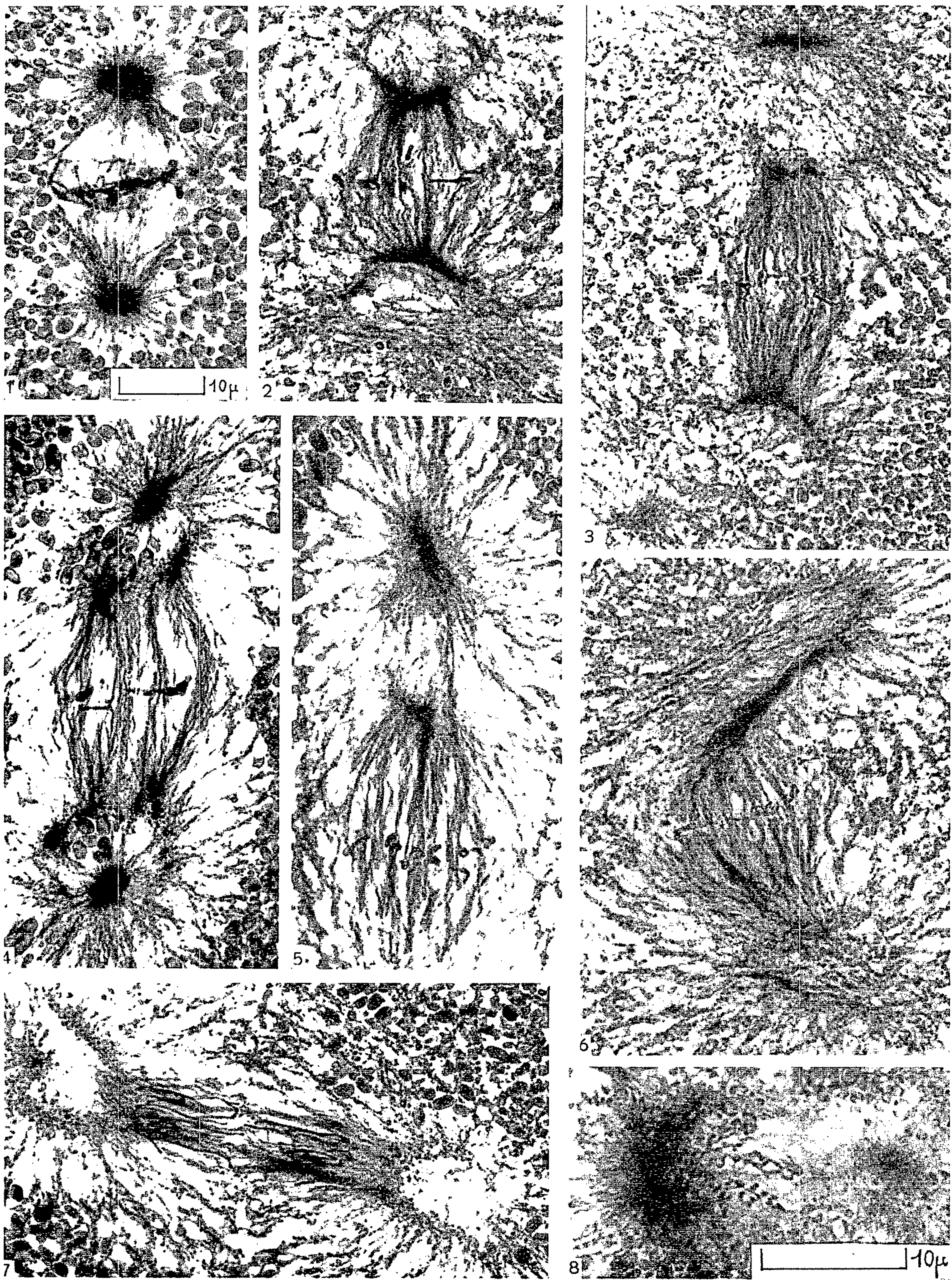
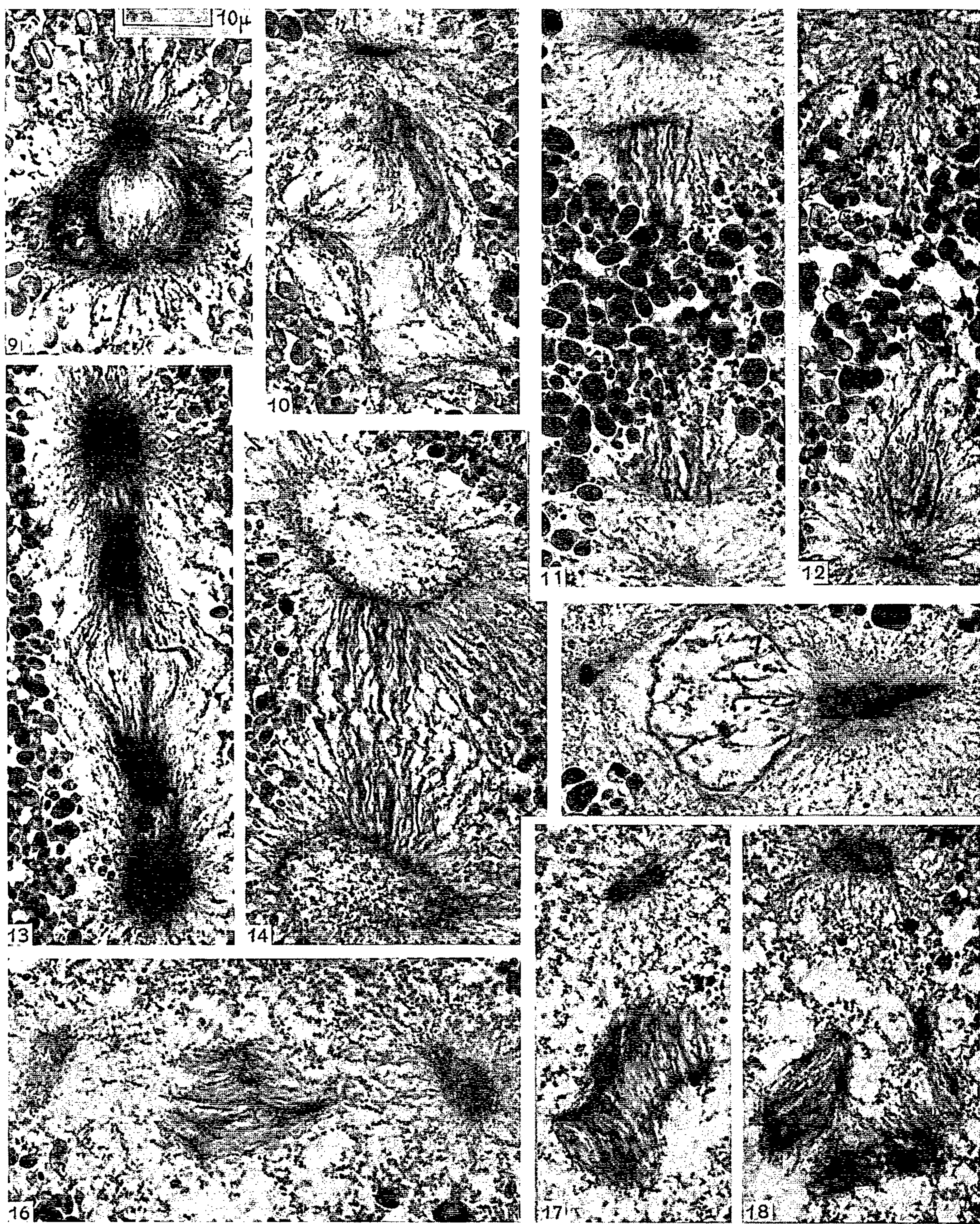

1
10μ
2
3
4
5
6
7
8
10μ

PLANCHE II.



Toutes les figures sont à la même échelle, sauf la figure 8.

(transition entre la vésiculisation des pôles et l'échappement » du centriole). La figure 4, tirée d'un œuf indivis, montre que l'« échappement » est moins accentué, mais qu'il se forme en même temps des *pôles secondaires*, très nets, restant reliés au fuseau. En outre, *l'irruption de plaquettes vitellines*, venant de la gauche, dans la partie moins dense de la région polaire, est clairement visible sur cette figure.

Un autre type de séparation, où le fuseau est sans arcade, apparaît dans la figure 5, tirée d'une morula. Dans un autre cas les pôles ont subi une double torsion de sens inverse (*fig.* 6). A l'anaphase, les mêmes dissociations persistent (*fig.* 7). On remarquera que la centrosphère peut être allongée perpendiculairement à l'axe mitotique (*fig.* 3), obliquement (*fig.* 4) ou presque dans l'axe (*fig.* 5). Parfois, au contraire, l'axe mitotique est raccourci et l'un des pôles en forme de coupole recouvre les chromosomes despiralisés (*fig.* 8).

Chez *Triturus helveticus* Raz., on retrouve le même raccourcissement du fuseau, dont le centre apparaît ici moins dense (*fig.* 9). L'échappement des pôles principaux s'accompagne encore de l'apparition de pôles secondaires, mais c'est ici *le fuseau qui forme ces derniers;* dans d'autres cas, l'échappement est compatible avec un fuseau bipolaire typique (*fig.* 11). Parfois un asynchronisme frappe les deux pôles : l'un attirant à lui des chromosomes anaphasiques; l'autre, des caryomères télophasiques (*fig.* 12). Des images comparables peuvent se retrouver dans l'action de la même concentration (M/100, 1 h) sur une ponte résistante de *Pleurodeles waltlii* Michah : pôles en cocarde (*fig.* 13), pôles creux (*fig.* 14), pôles anormalement allongés (*fig.* 15).

Mais la comparaison la plus suggestive doit être faite avec l'action de l'éthylamino-désacétyl-colchicide ([3]) à M/2 000 pendant 1 h chez le Pleurodèle : les pôles se présentent alors en forme d'amas transversaux plus denses au centre (*fig.* 16) ou en anneaux (*fig.* 17) et toujours ils sont séparés du fuseau par un large espace; tantôt le fuseau tronqué manifeste une tendance à former un pôle secondaire à l'équateur (*fig.* 16), tantôt ce pôle se forme nettement (*fig.* 17), tantôt se constitue *un fuseau pluripolaire bien séparé des pôles principaux* (*fig.* 18). C'est donc, ici encore, le fuseau seul qui constitue les pôles accessoires, mais à distance des pôles primitifs.

Ces expériences révèlent que la *polarité normale* est en réalité l'expression d'une activité invisible : *la dominance absolue des deux pôles principaux, quand les centrioles possèdent leur activité maximale.* Cette dominance est probablement exercée par le procentriole sur les « satellites » ou « massules » et aussi sur le fuseau, dont les fibres sont, on le sait, reliées aux satellites. Quand cette activité est légèrement affaiblie (concentrations faibles ou pontes résistantes chez *Pleurodeles*, espèces résistantes de *Triturus*), le premier signe en est une *rupture de relations entre ce centriole*

et le matériel fusorial, avec ou sans formation d'une zone claire entourée d'une densification (pôle creux). Si l'action est plus intense, les pôles secondaires, dont la division a été stimulée par l'inhibition des fibres ([4]), se groupent autour du pôle principal, tantôt avec réarrangement en pseudo-fuseaux (sélénium M/100 chez *Pleurodeles*), tantôt avec diminution de la densité au centre et « échappement » (M/100 chez *Triturus*). Parfois, dans ce dernier cas, les pôles secondaires se forment dans le fuseau (*fig.* 10); mais avec le dérivé colchiciné M/2 000, ce dernier phénomène devient la règle (*fig.* 16 à 18).

L'irruption de plaquettes vitellines dans les « pôles creux » prouve que cette diminution de densité s'accompagne bien d'une réelle augmentation de fluidité du cytoplasme dans ces régions apparemment moins denses (*fig.* 4).

Que ce soit aux pôles ou à l'équateur, *les pôles secondaires se forment toujours à partir du fuseau* (et probablement des satellites); ceci prouve que l'appareil achromatique a la possibilité de regrouper ses fibres autour de centres cellulaires entièrement néoformés. La reconstitution des centrioles *de novo* au voisinage du fuseau ne nous paraît pas différer fondamentalement de leur réapparition dans les cytasters de la parthénogenèse expérimentale, où l'on a reconnu leur ultrastructure ([5]).

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) P. Sentein, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5349.
([2]) P. Sentein, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2224; *Acta anatom.*, 49, 1962, p. 297.
([3]) Produit préparé et fourni par J. P. Fourneau.
([4]) P. Sentein, *Chromosoma*, 13, 1962, p. 67.
([5]) E. R. Dirksen, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 11, 1961, p. 244.

(*Laboratoire de Biologie, Faculté de Médecine, 2, rue de l'École-de-Médecine, Montpellier, Hérault.*)

ÉCOLOGIE. — *Cycle reproducteur annuel à Arcachon d'une population maritime de* Porcellio scaber scaber *Latreille*, 1804 (*Isopode terrestre*). Note (*) de M. **Michel Amanieu**, transmise par M. Albert Vandel.

L'auteur étudie le déroulement de l'activité génitale dans une population de *Porcellio scaber* en analysant les variations au cours des mois, des pourcentages des sexes d'une part, des différentes catégories de femelles (non reproductrices, gestantes ou à oostégites vides) d'autre part.

Les caractères du dimorphisme sexuel de l'isopode terrestre, *Porcellio scaber scaber*, Latreille, 1804, permettent une reconnaissance facile des sexes tant au moment de la période d'activité reproductrice qu'en dehors de celle-ci. Il est par ailleurs possible de suivre le déroulement de cette activité en appréciant les variations saisonnières de trois phases qu'on peut reconnaître chez les femelles : la première phase étant celle des femelles non reproductrices, reconnaissables à l'absence d'oostégites, la seconde phase celle des femelles gestantes, c'est-à-dire des femelles gravides retenant leur portée entre leurs oostégites bien développés, la troisième phase celle des femelles dites vides, c'est-à-dire des femelles encore pourvues d'oostégites mais qui ont libéré leur progéniture. Les femelles gestantes et vides peuvent être rassemblées sous l'appellation commune de femelles reproductrices. En vue de suivre le déroulement du cycle reproducteur annuel d'une population maritime de *Porcellio scaber* à Arcachon, on a récolté, chaque mois durant l'hiver et deux fois par mois de mai à novembre, des lots comprenant chacun au moins 200 individus; ces lots ont été prélevés dans une même station où les individus, rassemblés sous les laisses de zostères, étaient particulièrement abondants. Cette station a été balayée par les fortes marées qui accompagnèrent les tempêtes des 19 et 20 janvier 1965; fin janvier la population initiale avait totalement disparu, mais une nouvelle population se reconstitua rapidement puisque dès le 12 février il fut possible de récolter en 1 h plus de 200 individus; la nouvelle population installée ne diffère pas de l'ancienne au point de vue du rapport numérique des sexes. Les individus récoltés tout au long de l'année sont répartis par dates dans l'une des quatre catégories désignées ci-dessus à savoir : mâles, femelles gestantes, femelles vides, femelles non reproductrices. Les jeunes individus nés en cours d'année (à partir de mai), n'ont été recensés dans ces comptages qu'à partir des récoltes datées du 26 octobre. Les résultats sont exprimés en nombres et en pourcentages dans le tableau I.

La variation du pourcentage des différentes catégories de femelles permet de suivre le déroulement du cycle reproducteur. *En mars et avril*, on ne récolte aucune femelle gestante, mais, dès le 5 mai, 82,2 % des femelles sont gravides. La reprise de l'activité reproductrice touche donc

TABLEAU I.

Variations des pourcentages des mâles d'une part, des femelles gestantes, vides et non reproductrices d'autre part, au cours des récoltes effectuées à Arcachon dans une même population de Parcellio scaber, *à différentes époques de l'année.*

	Nombres.						Pourcentages.					
Date des récoltes.	♂.	♀ gestantes.	♀ vides.	♀ non reproductrices.	♀ total.	♂ et ♀ total.	♂ / total.	♀ / total.	♀ vides / ♀ total.	♀ gestantes / ♀ total.	♀ reprod. / ♀ total.	♀ non reprod / ♀ total.
17 mars 1964	108	0	0	251	251	359	30,1	69,9	0	0	0	100
14 avril »	138	0	0	271	271	409	33,7	66,3	0	0	0	100
5 mai »	85	212	0	46	258	343	24,8	75,2	82,2	0	82,2	17,8
22 » »	92	170	0	25	195	287	32,1	67,9	87,2	0	87,2	12,8
9 juin »	74	38	174	4	216	290	25,5	74,5	17,6	80,6	98,2	1,8
23 » »	42	28	53	49	130	172	24,4	75,6	21,6	40,8	62,4	37,6
7 juillet »	53	33	17	27	77	130	40,8	59,2	42,9	22,1	65,0	35,0
22 » »	31	40	11	9	60	91	34,1	65,9	66,7	18,3	85,0	15,0
10 août »	43	62	9	21	92	135	31,9	68,1	67,4	9,8	77,2	22,8
21 » »	32	24	16	24	64	96	33,3	66,7	37,5	25,0	62,5	37,5
8 septembre »	6	1	2	12	15	21	28,6	71,4	6,7	13,3	20,0	80,0
Total partiel du 1er mars au 8 septembre 1964	**704**	**608**	**282**	**739**	**1629**	**2333**	**30,2**	**69,8**	Pourcentages sans signification			
24 septembre 1964	20	0	3	10	13	33	60,6	39,4	0	23,1	23,1	76,9
6 octobre »	13	0	1	11	12	25	52,0	48,0	0	8,3	8,3	91,7
Total partiel du 24 septembre au 6 octobre 1964	**33**	**0**	**4**	**21**	**25**	**58**	**56,9**	**43,1**	Pourcentages sans signification			
26 octobre 1964	126	0	0	165	165	291	43,3	56,7	0	0	0	100
10 novembre »	167	0	0	193	193	360	46,4	53,6	0	0	0	100
27 » »	265	0	0	311	311	576	46,0	54,0	0	0	0	100
16 décembre »	248	0	0	288	288	536	46,3	53,7	0	0	0	100
15 janvier 1965	285	0	0	328	328	613	46,5	53,5	0	0	0	100
12 février »	96	0	0	110	110	206	46,6	53,4	0	0	0	100
Total partiel du 26 octobre au 12 février 1965	**1187**	**0**	**0**	**1395**	**1395**	**2582**	**45,6**	**54,4**	0	0	0	100
Total général	**1924**	**608**	**286**	**2155**	**3049**	**4973**	**38,7**	**61,3**	Pourcentages sans signification			

d'emblée plus de 80 % de la population. *Le* 22 *mai*, le pourcentage des femelles gravides par rapport à l'ensemble des femelles atteint 87,2 % mais il n'y a pas encore de femelles vides. *Le* 9 *juin* par contre, il ne reste plus que 17,6 % de femelles gestantes contre 80,6 % de femelles vides et 1,8 % seulement de femelles non reproductrices; en d'autres termes entre le 5 mai et le 9 juin plus de 80 % des femelles adultes ont conduit à terme une première portée. Le synchronisme des gestations est moins marqué pour les portées ultérieures. On note cependant un second maximum du pourcentage des femelles gestantes le 10 *août* (67,4 %) auquel correspond un second maximum de femelles vides *le* 21 *août*, (25 %). Contrairement à ce qui se passe au printemps (9 juin) où le maximum du pourcentage des femelles reproductrices (gestantes et vides) coïncide avec le maximum de femelles vides, en été, le maximum du pourcentage des femelles reproductrices est antérieur (22 juillet, 85,0 %) au maximum des femelles vides (21 août, 25 %), ce qui témoigne de l'inégalité du rythme génital suivant les individus. On voit en outre qu'au printemps plus de 80 % des femelles ont entièrement conduit leur première portée à terme entre le 5 mai et le 9 juin, soit en un mois. Par contre plus de deux mois (9 juin-21 août) sépare le deuxième maximum du pourcentage des femelles vides du premier; il est cependant peu probable qu'en été la durée de la gestation soit plus longue qu'au printemps; on est donc conduit à admettre que la période d'inactivité reproductrice qui, chez les femelles, sépare deux portées successives, bien que variable suivant les individus, est fréquemment de l'ordre de cinq semaines (par exemple du 9 juin à la mi-juillet, la deuxième gestation ayant eu lieu de la mi-juillet au 21 août). En définitive, il apparaît que, dans l'ensemble de la population étudiée, la majorité des femelles conduit à terme deux portées par an; une partie d'entre elles peut en conduire à terme trois et peut-être quelques individus au rythme génital exceptionnellement rapide sont susceptibles d'avoir une quatrième portée.

Le pourcentage des sexes subit des variations saisonnières.

Du 17 mars au 12 février, 4 973 individus ont été récoltés dont 1924 mâles et 3 049 femelles, soit 38,7 % de mâles et 61,3 % de femelles. Le tableau I fait ressortir que ces pourcentages ne se distribuent pas de manière identique au cours des saisons. A. *du* 17 *mars au* 8 *septembre*, 2 333 individus ont été récoltés dont 704 mâles et 1629 femelles soit 30,2 % de mâles et 69,8 % de femelles; B. *le* 24 *septembre* et le 6 *octobre*, 58 individus ont été récoltés dont 33 mâles et 25 femelles, soit 56,9 % de mâles et 43,1 % de femelles; C. *du* 26 *octobre au* 12 *février*, 2 582 individus ont été récoltés dont 1187 mâles et 1395 femelles, soit 45,6 % de mâles et 54,4 % de femelles.

Ces nombres font ressortir : A. que le pourcentage de mâles est faible au printemps et en été (du 17 mars au 8 septembre); B. qu'en fin de saison au contraire (24 septembre-6 octobre) les mâles sont un peu plus nombreux

que les femelles de leur génération; le petit nombre d'individus adultes recueillis à cette époque de l'année atténue toutefois la valeur des hypothèses qu'on peut construire sur ces dernières données; C. que pendant la période juvénile (26 octobre-12 février) les mâles sont à peine moins nombreux que les femelles.

Il est intéressant de rapprocher le déroulement de l'activité reproductrice des variations saisonnières du pourcentage des sexes; la diminution du nombre de mâles au printemps et en été suggère que la mue génitale ou l'accouplement peuvent représenter une étape critique pour les mâles. Nous avons vu en effet que la première portée est synchrone pour 80 % des femelles; or, A. Vandel [(1), (2)] signale que chez les Isopodes terrestres un seul accouplement suffit généralement à assurer la fécondation des portées annuelles successives d'une même femelle; le synchronisme de la première portée supposant un synchronisme du même ordre dans les accouplements il apparaît que 80 % de l'activité reproductrice annuelle de toute la population mâle se déroule à une date non connue mais dans un délai certainement bref, de l'ordre peut-être d'une quinzaine de jours; il est possible en outre que l'activité reproductrice ne soit pas également partagée entre tous les mâles, les plus grands, par exemple, pouvant être favorisés dans la compétition sexuelle; à l'appui de cette hypothèse nous rappelons que A. Vandel (3) a observé dans les populations naturelles de *Porcellio scaber*, 41 % de mâles contre 43,3 % en élevages; or les conditions des élevages sont généralement un obstacle au déroulement normal de la compétition sexuelle; bien que les pourcentages indiqués par A. Vandel (3) soient voisins, ils nous semblent cependant en faveur de l'hypothèse selon laquelle, dans les populations naturelles, l'activité sexuelle des mâles serait inégalement répartie, les mâles les plus actifs disparaissant alors plus précocement que les autres; dans les élevages au contraire l'activité sexuelle mieux partagée entre tous les mâles assurerait à tous une égale survie. Il est à noter cependant que la diminution du nombre des mâles telle qu'elle apparaît dans le tableau I est antérieur de six à sept semaines (17 mars-5 mai) au début de la gestation constatée chez les femelles. On ne peut donc encore décider si cette diminution est bien due à l'accouplement ou à la mue génitale. Le programme de recherches actuellement en cours de réalisation, prévoyant des récoltes plus fréquentes et plus abondantes particulièrement au printemps, permettra sans doute de prendre parti sur ce point.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) A. VANDEL, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 58, 1925, p. 317-371.

(2) A. VANDEL, *Ibid.*, 79, 1945, p. 168-216.

(3) A. VANDEL, *Ibid.*, 75, 1941, p. 316-363.

(*Station Biologique d'Arcachon,*
2, rue du Professeur-Jolyet, Arcachon, Gironde.)

BIOGÉOGRAPHIE. — *Faits nouveaux concernant le peuplement avien de l'Archipel du Cap-Vert.* Note (*) de M. **René de Naurois**, transmise par M. Henri Heim de Balsac.

Quatre missions effectuées de 1961 à 1965 ont permis de découvrir la présence de plusieurs espèces nouvelles pour l'Archipel, en même temps que la disparition (ou l'extrême raréfaction) de plusieurs autres. Divers faits écologiques permettent de dégager la signification biogéographique de ces modifications.

L'Archipel (4 033 km²) est situé à 460 km de la côte sénégalaise, entre les parallèles 14°46′ et 17°13′ Nord et les méridiens 22°40′ et 25°22′ Nord. Le relief est tourmenté en raison de l'origine volcanique et relativement récente des îles (connue par des sédiments du Crétacé supérieur dans les îles orientales, du Tertiaire dans l'ensemble). Les alizés soufflent toute l'année et particulièrement de novembre à juillet. Avec le courant froid des Canaries ils entretiennent, en dépit de la latitude tropicale, une température fraîche et prolongent vers le Sud certaines des conditions climatiques propres aux Canaries et à la côte saharienne. Les pluies tombent en quasi-totalité entre juillet et octobre (mousson de l'Atlantique Sud), mais elles sont faibles et très irrégulières.

Quarante espèces d'oiseaux « résidents » étaient connues jusqu'à présent [liste dans Bourne ([3])], dont 2 endémiques à affinités plutôt sahéliennes et soudanaises, 7 cosmopolites, 17 paléarctiques (dont 7 sahariennes) et seulement 4 éthiopiennes (dont 2 probablement importées).

1. Espèces nouvelles pour l'Archipel.

1.1. Parmi les *Visiteurs réguliers :* — La Spatule blanche, *Platalea leucorodia*, observée (15 sujets) en 1963 et en 1965 sur les lagunes des îles de Santiago et Boa Vista; — Le Héron crabier, *Ardeola ralloides*, identifié en vol sur la lagune de Pedra Badejos, Santiago; — L'Aigrette intermédiaire, *Egretta intermedia*, obtenue une fois au même endroit : au milieu des ardéidés de couleur blanche elle avait pu échapper aux observations de nos prédécesseurs.

1.2. Parmi les *Reproducteurs :* — L'Échasse blanche, *Himantopus himantopus*, avait été notée comme migratrice sur Boa Vista et Santiago. Elle se rassemble en petit nombre, depuis 3 ou 4 ans, pour nicher au printemps sur la lagune de Pedra de Lume, île de Sal. Le peuplement a été découvert et soumis à notre examen par M. Bonnaffoux, Directeur des Salins du Cap-Vert, qui assure une protection du biotope (sans laquelle la colonie n'aurait certainement pas réussi à s'implanter); — La Poule d'eau, *Gallinula chloropus*, présente en petit nombre sur la lagune de Santiago, en beaucoup plus grand nombre sur celles de Boa Vista, était classée

comme migratrice. Nous avons pu réunir des preuves de sa reproduction en fin de saison des pluies. Trois sujets examinés ne diffèrent pas sensiblement de la forme nominale d'Europe et du Maroc, recueillie également au Sénégal par Morel; — Le Faucon pèlerin, *Falco peregrinus*, cosmopolite, est représenté dans l'Archipel par une petite population dont trois spécimens avaient été collectés par l'expédition américaine du *Blossom* ([6]) (1923-1924) : on ne pouvait que soupçonner sa reproduction. Nous avons été assez heureux pour découvrir le début de la ponte en fin janvier 1963 et de nouveau, à la même date, en 1965, sur l'île Cima, groupe des Rombos. Selon des renseignements dignes de foi, une reproduction a lieu également sur les escarpements de la côte Nord de l'île Brava; — Le Chardonneret élégant, *Carduelis carduelis*, niche, depuis peu (?), dès février dans un faubourg boisé de Praïa, Santiago. Il a pu être importé (échappé des cages). Il ne paraît pas souffrir encore d'une concurrence dangereuse pour sa « naturalisation ».

N. B. — Le Héron garde-bœufs, *Ardeola ibis*, était considéré comme « résident ». Fea ([7]) avait d'ailleurs tué, en fin de février 1898, un sujet portant les taches rousses du plumage nuptial. Nous-même avons obtenu, en mars, une femelle portant ces mêmes marques, mais dont les ovocytes étaient encore très petits (1 à 2 mm). L'espèce a l'habitude de nicher en colonies bruyantes et visibles de fort loin, que ni les zoologistes ni les informateurs dignes de confiance n'ont remarquées au Cap-Vert; il n'est d'ailleurs pas sûr que ses effectifs se maintiennent pendant l'été. Jusqu'à plus ample informé, nous tiendrons donc pour douteuse sa reproduction dans l'Archipel.

1.3. *Espèces disparues* ou en voies d'extrême raréfaction. La nidification du Grand Cormoran, *Phalacrocorax carbo lucidus*, avait fait l'objet d'une observation, de valeur peu probante, par Alexander ([1]) sur l'île de S. Nicolau. L'espèce n'a été observée par nous nulle part. — De même, la Sarcelle marbrée, *Anas angustirostris*, reportée comme reproductrice il y a quelques décennies sur les lagunes de Boa Vista, n'a pas été retrouvée. D'après les témoignages de Dampier ([4]) (1703), Dapper [cité par Bolle ([2]), 1856], Keulemans ([5]), Alexander (1898), le Flamant rose, *Phœnicopterus ruber*, était nicheur sur Sal, Boa Vista et peut-être Maio. Certains textes, il est vrai, sont ambigus, celui de Dampier surtout, et seront discutés par nous dans une publication ultérieure. Il en ressort cependant que l'espèce s'est reproduite sur les îles, en nombres relativement faibles et de façon sans doute discontinue. Elle est aujourd'hui inconnue de tous les habitants que nous avons interrogés. La sécurité nécessaire ne lui serait d'ailleurs pas assurée si elle revenait sur les lieux; — Le Cordon bleu, *Uræginthus bengalus*, importé sur les îles de S. Antao et S. Vicente, n'a pas été retrouvé par nous, faute peut-être d'une prospection suffisamment prolongée.

N. B. — La Frégate, *Fregata magnificens*, vue en grand nombre il y a 100 ans par Keulemans, sur les îles du Nord et de l'Est, était encore

signalée sur Sal et Boa Vista au début du siècle, sans précision sur sa reproduction. Nous l'avons retrouvée nicheuse sur les îlots près de Boa Vista : une toute petite colonie (12 couples ?), mais dont l'effectif paraît stable.

Le total des espèces reproductrices s'élevait à 40, 39 seulement si l'on excepte *Ardeola ibis*. Nos constatations négatives, à supposer qu'elles correspondent bien à des disparitions complètes, maintiennent le nombre à ce chiffre.

2.1. *Phalacrocorax carbo* est absent des autres îles macaronésiennes et de l'Ascension. Il cohabite, par contre, sur les côtes de Mauritanie (îles du Banc d'Arguin, Aftout), du Sénégal (delta) et de Guinée portugaise (îles Bijagos), en nombres de plus en plus réduits, vers les basses latitudes, avec les genres *Sterna*, *Hydroprogne*, *Larus* et avec les Échassiers. Son effacement sur les îles océaniques n'est pas dû à une compétition pour les lieux de nidification, car beaucoup d'îlots, où l'escarpement assurerait la protection, restent inhabités. Il a dû y avoir concurrence sur les lieux de pêche avec les genres *Sula*, *Phaëton*, peut-être avec certains Pétrels; tous oiseaux qui manquent le long des côtes continentales — les îlots de la Madeleine (*Phaëton ethereus*) et Alcatraz (*Sula leucogaster*) exceptés, le premier face à Dakar, le second au large de la côte de Guinée. Ainsi se distinguent deux domaines : celui des oiseaux côtiers et pêcheurs en eaux peu profondes (*Sterna*, *Larus*, *Phalacrocorax*, etc.) et celui des oiseaux océaniques (Phaëtons, Fous, Pétrels, etc.). — *Anas angustirostris*, espèce paléarctique, pourrait réapparaître si quelques années pluvieuses venaient élargir les lagunes et rendre un peu de vigueur à leur végétation aquatique.

2.2. Les biogéographes ont insisté sur la résistance que les premiers occupants d'une île opposent aux nouveaux venus : l'espèce nouvelle insère difficilement sa propre « niche écologique », si larges que soient par ailleurs les niches des autres espèces. Ainsi s'expliquerait qu'*Uræginthus bengalus*, après *Ploceus cucullatus* (découvert par le *Blossom*), ait finalement perdu pied. *Carduelis carduelis* rencontrera peut-être le même sort. — *Himantopus himantopus*, espèce circum-méditerranéenne, pousse des pointes en Afrique orientale et au Sénégal (où sa nidification n'est pourtant pas encore prouvée et semble rencontrer des difficultés du fait de la prédation). Son succès aux îles du Cap Vert, où les biotopes sont très découverts, dépendra surtout de l'intervention humaine en sa faveur.

2.3. Quant aux autres Échassiers, leur présence pourrait représenter l'aboutissement actuel d'un va-et-vient autrefois plus important entre le Continent et l'Archipel : des éléments de mangrove existaient sans doute autour des îles — coupés depuis de la main de l'homme — et devaient abriter, comme au Sénégal voisin, des colonies reproductrices. Certaines espèces, comme *Egretta garzetta* et *Ardea purpurea* sbsp. — cas particulier

dont l'endémisme nous retiendra dans une publication ultérieure — se seraient adaptées aux nouvelles conditions, tandis que les autres — *Platalea, Egretta intermedia, Ardeola* — auraient émigré vers le Continent et ne reviendraient sur les îles qu'en visiteurs (tendant peut-être à s'y fixer à nouveau).

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) ALEXANDER, *I bis*, 4, 1898, p. 74-118 et 277-285.
(2) C. BOLLE, *Die Vogelwelt auf den Inseln des grünen Vorgebirges* (*Journ. f. Ornith.*, 1856, p. 17-31).
(3) W. C. R. BOURNE, *Ibis*, 97, 1955, p. 508-555.
(4) W. DAMPIER, *Voyages*, 1703, 1709, Vol. I et III.
(5) J. G. KEULEMANS, *Nederl. tijds. Dierk.*, 3, 1866, p. 363-374.
(6) R. C. MURPHY, *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 50, 1924, p. 211-278.
(7) T. SALVADORI, *Ann. mus. Civ. Genova*, 20, 1899, p. 3-32.

(*Institut de Zoologie de Lille*, 23, *rue Gosselet* et *Faculté des Sciences de Dakar*.)

BIOPHYSIQUE QUANTIQUE. — *Sur le mécanisme des interactions moléculaires en solution entre les hydrocarbures aromatiques et les bases puriques et pyrimidiques* (1). Note de MM. **Bernard Pullman**, **Pierre Claverie** et Mme **Jacqueline Caillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié récemment (2) la contribution des forces de Van der Waals-London à l'établissement des associations moléculaires entre les bases puriques ou pyrimidiques et le 3.4-benzopyrène, représentant les hydrocarbures aromatiques cancérogènes. Ces associations, correspondant au phénomène connu déjà depuis quelques temps [(3), (4)] de la solubilisation des hydrocarbures aromatiques par les bases précitées, paraissent consister en une superposition des composés dans des plans parallèles (« stacking ») à une distance de l'ordre de 3 à 4 Å (5). Les hydrocarbures aromatiques tel que le 3.4-benzopyrène étant dépourvus de moment dipolaire, le calcul a consisté à sommer les énergies de polarisation (dipôle-dipôle induit), $E_{\mu\alpha}$, et de dispersion, E_L. Une corrélation a pu être établie entre le pouvoir solubilisant des purines et E_L ou $E_{\mu\alpha} + E_L$.

Dans le présent travail nous nous proposons d'apporter deux améliorations au calcul précédent :

1° Le tenseur polarisabilité (anisotrope) est introduit au lieu de la polarisabilité moyenne. Ce tenseur est calculé, grâce à l'additivité des polarisabilités, à partir des polarisabilités transversales et longitudinales des liaisons (6).

2° L'énergie de polarisation est calculée non seulement dans l'approximation dipolaire mais aussi en utilisant directement les charges nettes (monopôles) sur les différents atomes des bases. En effet, l'essai de cette deuxième approximation est souhaitable compte tenu de la faible distance intermoléculaire au sein des associations et des dimensions en revanche relativement grandes des composés associés. Cette énergie est notée $E_{\rho\alpha}$. La polarisabilité adoptée pour le 3.4-benzopyrène est de 33,5 $(\text{Å})^3$. Pour la direction du moment dipolaire induit dans le 3.4-benzopyrène nous prenons celle du dipôle permanent de la base interagissant avec l'hydrocarbure. Les milieux des moments sont situés sur la même perpendiculaire aux deux plans des molécules.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I. La distance intermoléculaire est prise égale uniformément à 4 Å. Les bases sont rangées dans l'ordre de pouvoir solubilisant décroissant.

Les principales conclusions qu'on peut tirer de ces résultats et éventuellement de leur comparaison avec ceux de la référence (2) sont :

1° L'utilisation du tenseur polarisabilité (au lieu de la polarisabilité isotrope) a pour principal effet de diminuer E_L.

2° Dans l'ensemble les $E_{\rho\alpha}$ sont inférieurs aux $E_{\mu\alpha}$; toutefois compte tenu de l'importance du terme E_L, les $E_{\mu\alpha} + E_L$ sont sensiblement de la même grandeur que les $E_{\rho\alpha} + E_L$.

3° Les calculs confirment la corrélation générale entre le pouvoir solubilisant des bases puriques et pyrimidiques vis-à-vis du benzopyrène et les forces de Van der Waals-London mises en jeu dans l'association. Les résultats obtenus dans l'approximation des monopôles sont toutefois meilleurs que ceux obtenus dans l'approximation faisant usage des dipôles : dans cette dernière approximation les positions respectives de l'adénine et de la cytosine ne sont pas satisfaisantes.

TABLEAU I.

Energies d'interaction entre les bases et le 3.4-benzopyrène (en kilocalories par mole).

Composé.	α(Å)³.	$E_{\mu\alpha}$.	$E_{\rho\alpha}$.	E_L.	$E_{\mu\alpha} + E_L$.	$E_{\rho\alpha} + E_L$.
Acide tétraméthylurique...	21,4	−0,7	−0,7	−14,8	−15,5	−15,5
Caféine............	19,1	−0,9	−0,2	−14,3	−15,2	−14,5
6-diméthylaminopurine...	17,9	−1,3	−0,3	−13,7	−15	−14
Guanine...........	14,6	−3,3	−0,7	−11,1	−14,4	−11,8
Adénine...........	14,2	−0,8	−0,3	−11,2	−12	−11,5
Hypoxanthine.......	13,1	−1,8	−0,6	−10,3	−12,1	−10,9
{ Cytosine...........	11,1	−3	−1,5	− 8,9	−11,9	−10,4
{ Thymine..........	12,0	−1	−0,3	− 9,4	−10,4	− 9,7
{ Uracile............	10	−1	−0,3	− 8	− 9	− 8,3

4° Le degré d'association paraît dépendre essentiellement des forces de dispersion. On peut remarquer qu'il est déterminé en fait par l'ordre des polarisabilités des bases.

Étant donné l'omission dans les calculs des forces de répulsion et de l'effet du solvant, il est à prévoir que les valeurs absolues des énergies d'interaction sont probablement nettement inférieures aux valeurs estimées ici, mais on a toutes les raisons de penser que l'ordre relatif serait conservé dans des calculs plus perfectionnés. Remarquons toutefois que si l'on impose à une des molécules une légère rotation dans son plan de localisation, l'énergie d'interaction peut varier de quelques dixièmes de kilocalorie. Par conséquent, lorsque les énergies calculées diffèrent seulement par des quantités de cet ordre de grandeur une connaissance plus précise de la configuration géométrique du complexe est très souhaitable.

Rappelons aussi que les forces de Van der Waals-London ne constituent probablement qu'une des composantes dans l'ensemble des forces gouvernant les interactions entre les hydrocarbures aromatiques et les bases puriques et pyrimidiques ([7]) et que nous sommes d'avis [([2]), ([8])] que les associations faibles du type considéré ici ne peuvent avoir de signification fondamentale pour le mécanisme de la cancérisation par les hydrocarbures

aromatiques. En effet, il est facile de prévoir ([9]) que ce genre d'interaction ne doit montrer aucune spécificité vis-à-vis des hydrocarbures cancérogènes. Cette dernière prédiction est d'ailleurs confirmée par l'expérience [([4]), ([10])].

([1]) Ce travail a bénéficié de la subvention CY-3073-08 du Public Health Service des États-Unis (National Cancer Institute) et de la Convention 61-FR-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie).

([2]) B. PULLMAN, P. CLAVERIE et J. CAILLET, *Science*, 147, 1965, p. 1305.

([3]) H. WEIL-MALHERBE, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 351.

([4]) E. BOYLAND et B. GREEN, *Brit. J. Cancer*, 16, 1962, p. 347.

([5]) P. O. P. Ts'o, I. S. MELVIN et A. C. OLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1289; E. O. AKINRIMISI et P. O. P. Ts'o, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 619; P. O. P. Ts'o dans *Nucleohistones* (Édit. J. Bonner et P. O. P. Ts'o), Holden-Day, San Francisco, 1964, p. 149.

([6]) K. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 136.

([7]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, 1963; B. PULLMAN dans *Molecular Biophysics* (Édit. B. Pullman et M. Weissbluth), Academic Press (sous presse); B. PULLMAN, *J. Chem. Phys.* (sous presse).

([8]) B. PULLMAN, *J. Cell. Comp. Phys.*, 64, suppl. 1, 1964, p. 91; *Biopolymers Symp.*, 1, 1964, p. 141.

([9]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 343.

([10]) J.-D. MONOD, T. B. WALKER et L. G. VEASEY, *Analytical Chem.*, 35, 1963, p. 2071.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOCHIMIE. — *Combinaison de l'acide γ-aminobutyrique radioactif dans le tissu cérébral du Rat* in vitro. Note (*) de MM. **Paul Boulanger**, **Gérard Biserte** et Mlle **Monique Davril**, présentée par M. Jean Roche.

Lorsqu'on fait incuber du tissu cérébral de Rat *in vitro* avec de l'acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C, on retrouve la radioactivité dans le CO_2 dégagé (17 à 31 %), dans l'acide aspartique (5,6 à 13,4 %) et en faible proportion dans l'acide glutamique, l'alanine et la β-alanine. Une partie du γ-aminobutyrate, d'importance variable selon la durée de l'expérience (48,4 à 73,3 %), n'est pas transformée; une petite fraction existe *sous une forme combinée*, de comportement identique à celui des acides pantothénique et homopantothénique.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'urine de rat « germ-free » contenait, après injection intrapéritonéale d'acide γ-aminobutyrique radioactif, une forme combinée de cet acide dont le comportement est identique à celui de l'acide pantothénique. Nous rapportons ici les résultats d'expériences effectuées *in vitro* avec des coupes fraîches de tissu cérébral de Rat, incubées en présence d'acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C.

Mode opératoire. — Les rats Wistar sont sacrifiés par décapitation et les cerveaux sont prélevés immédiatement; on prépare une série de coupes minces, qu'on place dans l'espace annulaire de fioles de Warburg, à raison de 700 mg à 1 g par fiole (poids frais), en tampon phosphate M/15 de pH 7,85 (+ ATP et Mg^{++}) (volume total : 3 ml), en présence d'acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C (2,5 à 3,3 μCi). Incubation : 1 h à 2 h 30 mn, à 37°C et en atmosphère d'oxygène (0,2 ml de KOH à 25 % dans le godet central). A la fin de l'expérience, le contenu des fioles est acidifié par l'acide perchlorique 1 N (0,5 ml), l'opération se faisant dans les fioles de Warburg, de façon à libérer et fixer sur la potasse la totalité du CO_2 radioactif formé. On ajoute ensuite 1 ml d'acide perchlorique 1 N par fiole, on centrifuge, on lave le culot 2 fois et les surnageants sont rassemblés. L'acide perchlorique est neutralisé par la potasse à 0°C et le précipité de perchlorate de potassium éliminé par centrifugation.

La solution obtenue est chromatographiée sur amberlite IR 120, forme H^+; les eaux de lavage, qui contiennent les composés acides et neutres (fraction A), sont ajustées à pH 6,0 et chromatographiées sur Dowex 2×8 forme formiate (colonne de 150×0,9 cm), avec un gradient formiate d'ammonium-acide formique [*voir* [1]], la radioactivité étant enregistrée par un « flow-detector » Packard; les fractions correspondantes (3 ml) sont recueillies et l'identification des composés radioactifs est réalisée par chromatographie bidimensionnelle [butanol-acide acétique-eau, 4 : 1 : 5, et phénol (NH_3 3 %)] et électrochromatographie (électrophorèse à pH 3,5 en tampon pyridine-acide acétique et chromatographie ascendante dans le solvant acide formique-butanol-alcool benzylique-eau, 60 : 140 : 22 : 240),

en présence de témoins externes et internes et avec autoradiographie consécutive. D'autre part, l'amberlite IR 120 est éluée par l'ammoniaque 2,5 N; l'éluat, qui contient les acides aminés et les composés basiques (fraction B), est concentré à petit volume et divisé en deux moitiés. L'une est chromatographiée de nouveau sur amberlite GC 120, avec élution par un gradient d'acide chlorhydrique, la mesure de la radioactivité et l'identification des composés étant effectuées comme précédemment. L'autre moitié est soumise à une électrophorèse à pH 3,9 en tampon pyridine-acide acétique; les composés radioactifs sont repérés par autoradiographie, élués et, après mesure de la radioactivité, chromatographiés en deux dimensions et identifiés comme ci-dessus.

TABLEAU I.

(La radioactivité est exprimée en pourcentage de la radioactivité initiale.)

N° de l'essai			1	2	3
Temps d'incubation (mn)			60	120	150
CO_2 dégagé			16,9	26	31,2
Fraction A (Composés acides et neutres)			3,1	3,2	4,7
Pic 1 (Dowex 2×8) *hydrolysé* :		Acide γ-aminobutyrique			
Pic 2	(Id.)	Acide lactique (?)			
Fraction B (Aminoacides)			80	70,7	63,9
Pic 1 (amberlite GC 120) Bande *a* de l'électrophorégramme		Acide aspartique	5,6	7,1	13,4
Pic 2 Bande *b*	(Id.) (Id.)	Acide glutamique	0,5	2,8	1,4
Bande *c*	(Id.)	Alanine	0,2	0,4	0,5
Bande *d*	(Id.)	β-Alanine	0,4	1	0,2
Pic 3 Bande *e*	(Id.) (Id.)	Acide γ-aminobutyrique	73,3	54,9	48,4

Résultats. — Le tableau I résume les résultats obtenus dans trois essais.

Dans l'hydrolysat chlorhydrique de la fraction correspondant à l'émergence des acides pantothénique et homopantothénique, l'acide γ-aminobutyrique a été identifié avec certitude par toutes les méthodes employées. L'acide γ-aminobutyrique est donc introduit, par le tissu cérébral survivant *in vitro*, dans une combinaison du type pantothénate : cette constatation doit être rapprochée des résultats de Mc Fall Desha et Fuerst [2], qui ont obtenu le couplage de l'acide pantoïque et de l'acide γ-aminobutyrique en présence de poudre acétonique de cerveau de Veau; elle confirme en outre les observations faites *in vivo* chez le Rat « germ-free » [3].

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) G. BISERTE, P. BOULANGER, P. A. FINOT, M. DAVRIL, E. SACQUET et H. CHARLIER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3215.

(2) C. MC FALL DESHA et R. FUERST, *Biochim. Biophys. Acta*, 86, 1964, p. 26.

(3) Ce travail a été effectué dans le cadre de la Convention n° 61-FR-219 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique (Comité Cancer et Leucémie.)

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Lille, Nord.*)

BIOCHIMIE. — *Étude de l'activité photosynthétique d'algues unicellulaires soumises à un éclairement dont l'intensité est modulée sinusoïdalement.* Note (*) de M. **Pierre Joliot**, présentée par M. Jean Roche.

L'activité photosynthétique des algues *Chlorella* est mesurée à l'aide d'une méthode ampérométrique de dosage de l'oxygène dissous. Les algues sont soumises à un éclairement dont l'intensité est modulée sinusoïdalement. Le courant ampérométrique présente alors une composante alternative de même fréquence qui permet une mesure précise et rapide de la vitesse moyenne d'émission d'oxygène.

L'émission d'oxygène chez les plantes photosynthétiques est liée à une réaction photochimique sensibilisée par des pigments accessoires (chlorophylle *b* chez *Chlorella*) et par une fraction de la chlorophylle *a* (système II). Dans un travail antérieur [(1), (2)] j'ai pu montrer que les réactions thermiques intermédiaires entre l'acte photochimique et la formation d'oxygène étaient très rapides et généralement non limitantes. En effet, toute variation de l'intensité lumineuse se traduit instantanément par une variation proportionnelle de la vitesse d'émission d'oxygène. Une confirmation importante de ces expériences a été obtenue en illuminant les algues par une lumière dont l'intensité est modulée sinusoïdalement. On observe alors que la vitesse d'émission d'oxygène est modulée à la même fréquence que la lumière excitatrice. Les variations sinusoïdales de la vitesse d'émission d'oxygène sont détectées à l'aide d'une méthode ampérométrique de dosage de l'oxygène dissous.

Principe de l'appareil. — La cellule de mesure comporte une électrode de platine de 5 mm de diamètre disposée horizontalement et une électrode d'argent-chlorure d'argent impolarisable. On laisse sédimenter sur l'électrode de platine une suspension d'algues unicellulaires (*Chlorella*) afin d'obtenir une couche uniforme dont on peut faire varier l'épaisseur entre 6 et 50 μ environ. Une tension négative de 0,8 V est appliquée entre les deux électrodes. Pour certaines expériences, il peut être intéressant d'utiliser le montage réalisé par Haxo et Blinks pour leur électrode de vitesse à membrane (3), bien que les conditions d'utilisation prévues par ces auteurs soient très différentes. La lumière est modulée par un secteur tournant entraîné par un moteur synchrone. On observe alors que le courant ampérométrique présente une composante alternative de même fréquence que la lumière incidente. Cette composante alternative est amplifiée par un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence de modulation de la lumière. L'amplificateur est attaqué par l'intermédiaire d'un transformateur qui réalise une adaptation des impédances. L'amplificateur sélectif dont la bande passante est très étroite, atténue considérablement le bruit de fond inhérent à la méthode; il permet d'autre part de supprimer tout phénomène non modulé à la fréquence choisie. Après amplification, le courant est redressé et son intensité est mesurée à l'aide d'un enregistreur galvanométrique ou d'un oscilloscope.

ÉTUDE DE L'APPAREIL. — On a tout d'abord vérifié que le courant ampérométrique modulé était bien lié à l'émission d'oxygène photosynthétique. Plusieurs contrôles ont été effectués dans ce but : 1° le spectre d'action du courant ampérométrique modulé correspond au spectre d'absorption des pigments chlorophylliens et plus particulièrement des pigments impliqués dans le système II; 2° les inhibiteurs spécifiques de l'émission d'oxygène suppriment le courant modulé; 3° en étudiant les variations de l'intensité du courant modulé dans des conditions de photosynthèse non stationnaire, on retrouve toutes les caractéristiques essentielles des cinétiques d'émission d'oxygène (période d'induction, *fig.* 2, transitoires chromatiques, effet Emerson, etc.).

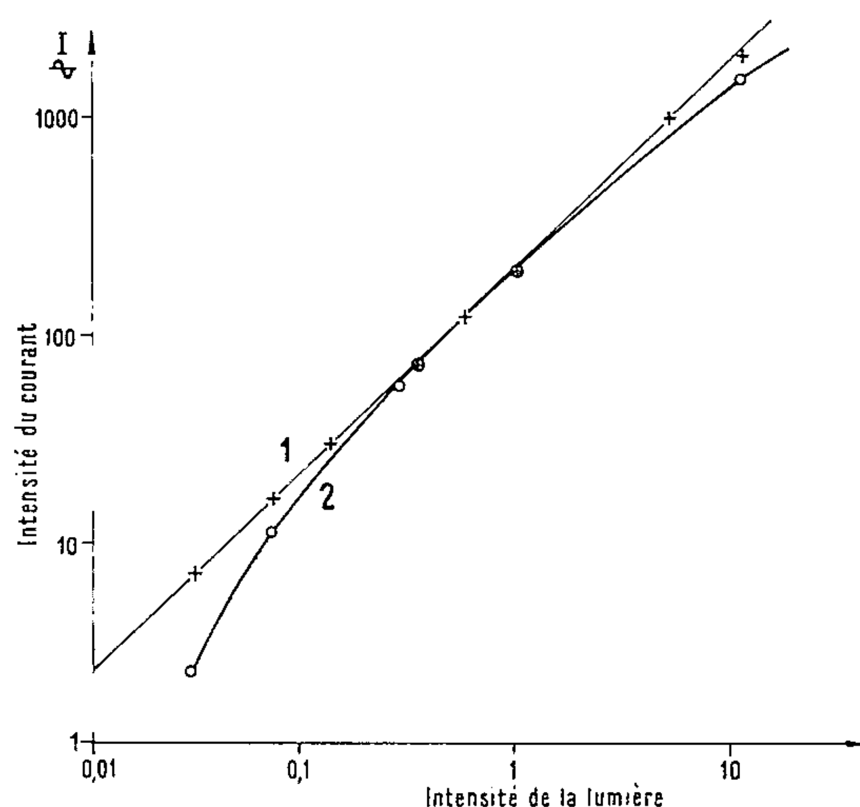


Fig. 1. — Intensité du courant ampérométrique en fonction de l'intensité lumineuse. Représentation logarithmique. Longueur d'onde : 675 mμ; fréquence de modulation : 20 Hz; température : 8°C.

Courbe 1 : Intensité du courant modulé mesurée immédiatement après une variation d'élairement (*voir* texte).

Courbe 2 : Valeur stationnaire du courant ampérométrique modulé.

a. Relation entre l'intensité du courant modulé et l'intensité lumineuse. — Il est difficile d'étudier expérimentalement les relations existant entre l'intensité du courant modulé et la vitesse moyenne d'émission d'oxygène. Pour pallier cette difficulté, on a choisi des conditions expérimentales dans lesquelles la vitesse d'émission d'oxygène est proportionnelle à l'intensité lumineuse, ce facteur étant facile à mesurer.

Les algues sont illuminées par une lumière de base (intensité 1, *fig.* 1) pendant un temps suffisant pour qu'un état stationnaire soit atteint. L'intensité lumineuse est ensuite modifiée brusquement par interposition ou suppression de filtres neutres étalonnés. On mesure l'intensité du courant modulé immédiatement après la variation d'intensité lumineuse. Quand on porte l'intensité du courant modulé en fonction de l'intensité lumineuse, on observe que ces deux grandeurs sont proportionnelles dans

un très grand domaine d'intensité lumineuse. La courbe 2 donne les valeurs de la vitesse stationnaire d'émission d'oxygène en fonction de l'intensité lumineuse. La zone de proportionnalité est alors beaucoup plus réduite. Aux fortes intensités apparaît en effet, le phénomène de saturation lumineuse; aux très faibles intensités, le rapport intensité du courant/intensité lumineuse diminue également par suite de l'intervention d'une réaction thermique de désactivation du complexe photochimique. Cette réaction de désactivation a déjà été décrite dans plusieurs publications antérieures [(1), (2)]. En conclusion, on peut admettre que l'intensité du courant modulé est proportionnelle à la vitesse moyenne d'émission d'oxygène. Une étude théorique de la méthode, effectuée par M. Hofnung, a conduit aux même conclusions.

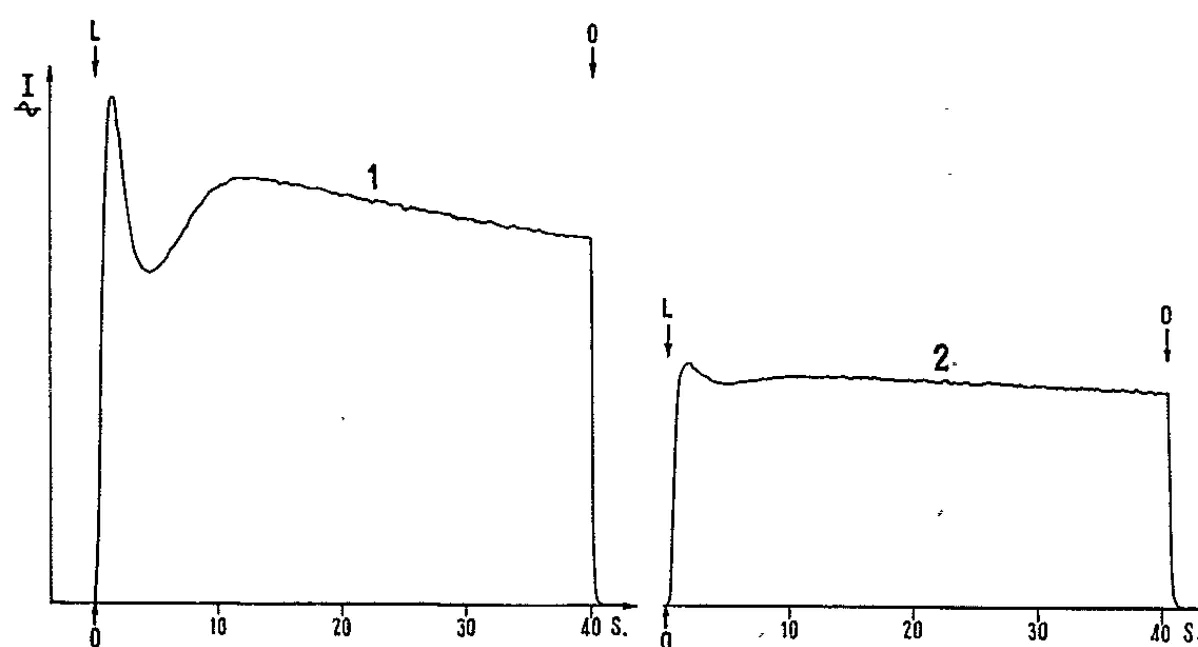


Fig. 2. — Cinétique d'émission d'oxygène au début de la période d'illumination. Température : 2°C; longueur d'onde : 650 mμ; fréquence de modulation : 40 Hz.
Courbe 1 : Intensité relative = 1.
Courbe 2 : Intensité = 0,5.
On peut observer très nettement sur la courbe 1 le jet initial d'oxygène et la première vague d'induction.

b. Sensibilité. — La sensibilité est limitée par les fluctuations du courant ampérométrique et non par l'amplificateur. Ces fluctuations sont considérablement réduites par la méthode d'amplification sélective et ne représentent une partie importante du signal qu'aux très faibles intensités lumineuses. Il est cependant encore possible de mesurer avec une précision d'environ 10 % la vitesse d'émission d'oxygène correspondant à une illumination modulée de 10^{-1} erg/s/cm^2. Cette vitesse correspond environ au 1/10 000 de la vitesse de respiration des Chlorelles à 20°C. Il s'agit donc d'une des méthodes les plus sensibles permettant de suivre l'activité photosynthétique. Il faut noter que, pour des intensités lumineuses aussi faibles, on n'observe aucune production d'oxygène si le complexe photochimique n'est pas activé par une illumination préalable de plus forte intensité (*voir* courbes 1 et 2, *fig.* 1).

c. Réponse en fonction de la fréquence de modulation. — Aux basses fréquences, de l'ordre de 1 Hz, l'intensité du courant modulé dépend de l'épaisseur de la couche d'algues et croît en fonction de la fréquence. Pour une couche d'algues d'environ 20 μ d'épaisseur, l'intensité atteint un maximum pour une fréquence de modulation de 4 Hz. L'intensité du courant décroît ensuite en fonction de la fréquence mais reste facilement mesurable pour des fréquences de modulation dépassant 200 Hz. Les réactions conduisant à la formation d'oxygène sont donc extrêmement rapides.

d. Rapidité de réponse. — Elle dépend de la fréquence de modulation et de la bande passante de l'amplificateur sélectif. Dans le cas de l'amplificateur Barr and Stroud, la rapidité de réponse est égale environ au dixième de la période de modulation. On peut voir sur la figure 2 que pour une fréquence de modulation de 40 Hz, le zéro est atteint en 0,5 s environ lors de la coupure du faisceau lumineux.

e. Intérêt biologique. — Cette méthode de mesure de l'activité photosynthétique présente de nombreuses possibilités d'application, dont un certain nombre sera passé en revue.

1° L'activité photosynthétique peut être étudiée à très faible lumière grâce à la très grande sensibilité de la méthode.

2° Les effets chromatiques liés à l'intervention dans le processus photosynthétique de deux réactions photochimiques sensibilisées par des pigments différents sont particulièrement faciles à mettre en évidence. On peut par exemple, superposer à un faisceau détecteur modulé, un faisceau actinique continu, de longueur d'onde différente. Le seul effet détectable du faisceau continu sera son action éventuelle sur la concentration du complexe photochimique libérant l'oxygène.

3° La plupart des méthodes ampérométriques présentent un inconvénient majeur : toutes les substances électroactives susceptibles de se réduire à l'électrode provoquent des courants parasites se superposant au courant lié à la réduction de l'oxygène. Ces derniers ne sont pas modulés, ne seront donc pas détectés. En particulier il est possible d'étudier l'émission d'oxygène en présence de réactifs de Hill tels que la quinone et le ferrycyanure, composés susceptibles de remplacer le gaz carbonique comme accepteur d'hydrogène.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) P. Joliot, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 584.
(2) P. Joliot, *Biochim. Biophys. Acta*, 102, 1965, p. 116.
(3) F. T. Haxo et L. R. Blinks, *J. Gen. Physiol.*, 33, 1950, p. 389.

(*Institut de Biologie Physico-Chimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

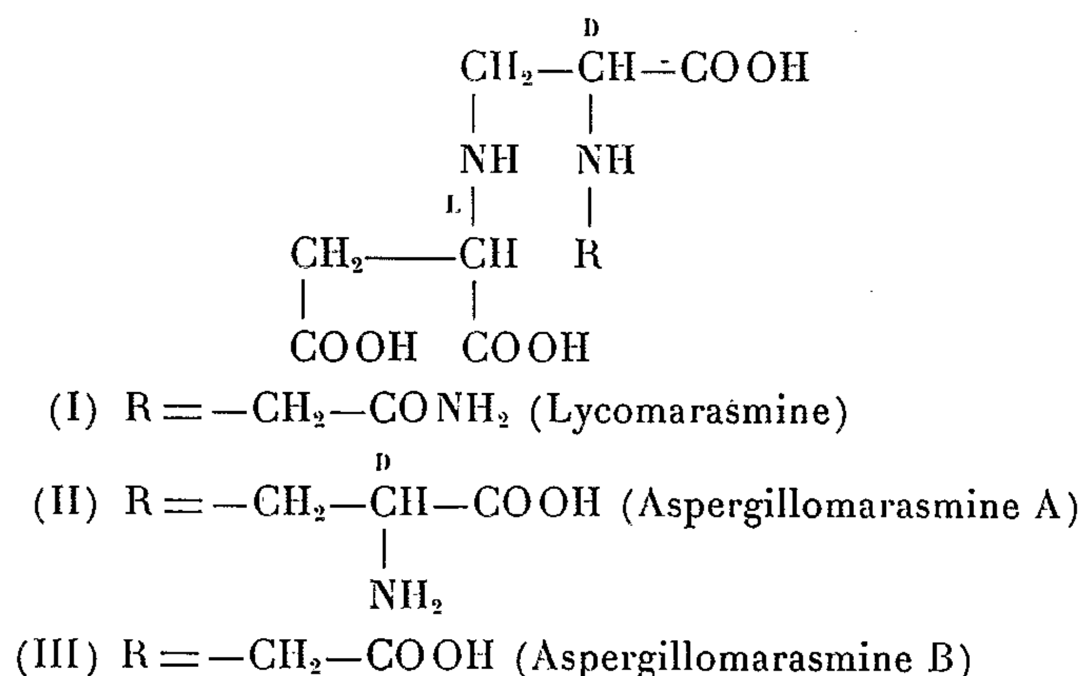
BIOCHIMIE. — *La lycomarasmine, phytotoxine de* Fusarium oxysporum f. vasinfectum. Note (*) de Mme **Micheline Pouteau-Thouvenot** et M. **Michel Barbier**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Isolement et identification de la lycomarasmine (I), du milieu de culture de *Fusarium oxysporum f. vasinfectum*, microorganisme phytopathogène du Cotonnier (*Gossypium arboreum*). La lycomarasmine isolée est active dans les essais de flétrissement de feuilles de Cotonnier et de Tomates.

Gäumann (1) a proposé le nom de marasmine pour des phytotoxines produites par certains microorganismes; ces phytotoxines produisent le flétrissement des feuilles; cette action est renforcée par les ions ferriques.

Hardegger et coll. (2) ont établi la structure chimique de la lycomarasmine (I), isolée de *Fusarium lycopersicii* Sacch. microorganisme phytopathogène de la Tomate. Barbier, Lederer et coll. [(3), (4), (5)] ont montré que *Aspergillus flavus oryzæ* produisait deux substances à activité de marasmine : les aspergillomarasmines A et B [(II) et (III)] [l'aspergillomarasmine B est identique à l'acide lycomarasmique; pour une revue à ce sujet, *voir* (5)].

Selon Rao [(6), (7)], *Fusarium oxysporum f. vasinfectum* est un microorganisme phytopathogène du Cotonnier *Gossypium arboreum*. Nous montrons dans la présente Note que la marasmine responsable de l'activité flétrissante sur les feuilles du Cotonnier est la lycomarasmine (I).



Nous avons cultivé *Fusarium oxysporum f. vasinfectum* en boîtes de Roux, dans le milieu utilisé par Lüdtke et Achmed (8), à 25°. Au cours de divers essais préliminaires, nous avons constaté que des cultures âgées de deux semaines, contenaient très peu de lycomarasmine. La teneur maximale en lycomarasmine dans le milieu est atteinte après trois semaines; on remarque, à ce moment, l'apparition d'anhydro-aspergillomarasmine B, ou acide anhydro-lycomarasmique [substance « J », *voir* (5)]. Après quatre semaines de culture, la lycomarasmine a presque totalement disparu

du milieu et le produit principal est l'anhydro-aspergillomarasmine B. Les isolements que nous décrivons ci-dessous ont été réalisés avec des cultures âgées de trois semaines.

Après séparation des microorganismes par filtration, la marasmine est précipitée sous forme d'un sel de calcium, en milieu acétonique. On purifie par passage sur résine amberlite IRC 50. Les détails de cette technique d'isolement sont déjà décrits ([5]). On cristallise deux fois, en dissolvant dans une solution diluée d'ammoniaque et en acidifiant à pH 2,6. On obtient environ 35 mg de lycomarasmine cristallisée par litre de milieu de culture.

La lycomarasmine (I) ainsi isolée fond à 228-238° (pas de dépression du point de fusion du mélange avec un produit authentique), $[\alpha]_D^{20} - 33°$ (en solution dans NaOH environ 0,01 N, pH 7,95).

L'analyse élémentaire est en accord avec la formule $C_9H_{15}O_7N_3$, calculé %, C 38,99; H 5,45; N 15,16; trouvé %, C 38,43; H 5,34; N 14,72.

La lycomarasmine isolée réagit en violet avec la ninhydrine à 100°; ses R_f et déplacements en chromatographies et électrophorèses sur papier sont identiques à ceux de la lycomarasmine authentique (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Chromatographies et électrophorèses sur papier.

Substances.	R_f (papier Whatman n° 1, méthode descendante). — Solvants. Pyridine-acide acétique-eau (50 : 35 : 15).	Isopropanol ammoniaque 22 %-eau (70 : 10 : 20).	Déplacements (papier Whatman n° 3 MM). — Électrophorèse dans le tampon pH 6,4 [pyridine-acide acétique eau (100 : 4 : 900)] 5 h, 300 V.
Lycomarasmine	0,10	–	112 mm
Anhydro-aspergillomarasmine B	0,24	–	123 »
Aspergillomarasmine B	0,08	0,06	134 »
Aspergillomarasmine A	0,06	–	105 »
Acide aspartique	0,28	0,17	88 »
Glycocolle	0,28	0,33	0 »

En chauffant la lycomarasmine isolée 1 h à 100° en présence d'eau, nous l'avons transformée en anhydro-aspergillomarasmine B (acide anhydro-lycomarasmique), caractérisé par ses R_f (tableau I) ainsi que par la coloration jaune fournie par chauffage en présence de ninhydrine ([2]).

L'hydrolyse acide (HCl 6 N 12 h à 110°) de la lycomarasmine conduit à la libération d'acide aspartique et de glycocolle, mis en évidence par les chromatographies et électrophorèses sur papier (tableau I).

La lycomarasmine isolée de *Fusarium oxysporum f. vasinfectum* est active dans les essais de flétrissement des feuilles de Cotonnier [*Gossypium irsutum* var. Cooker 100 ([6])] ainsi que de la Tomate (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Activité flétrissante de la lycomarasmine isolée de Fusarium oxysporum f. vasinfectum.

Substances.	Activité sur les feuilles de Tomate. 12 h.	24 h.	48 h.	Activité sur les feuilles de Cotonnier (9). 12 h.	24 h.	48 h.
Lycomarasmine de *Fusarium lycopersicii*	+	++	+++	+	++	+++
Lycomarasmine de *Fusarium oxysporum*	+	++	+++	+	++	+++
Aspergillomarasmine B d'*Aspergillus flavus oryzæ*	+	+++	++++	+	+++	++++
Anhydro-aspergillomarasmine B d'*Aspergillus flavus oryzæ*.	o	o	o	o	o	o
Anhydro-aspergillomarasmine B de *Fusarium oxysporum f. vasinfectum*	o	o	o	o	o	o

+, début de flétrissement;
++, flétrissement en cours;
+++, feuilles totalement flétries;
++++, feuilles flétries et desséchées.
N. B. — Toutes les solutions ont été essayées à la concentration de 0,2 mg/ml et l'on a ajouté 0,03 mg/ml de Cl_3Fe.

L'anhydro-aspergillomarasmine B (acide anhydro-lycomarasmique) isolée des cultures de *Fusarium oxysporum f. vasinfectum* âgées de quatre semaines fond à 220-230°, $[\alpha]_D^{20} - 103°$ (en solution dans NaOH environ 0,3 N). Les R_f de cette substance, en chromatographie sur papier ainsi que ses déplacements en électrophorèse sur papier, sont identiques à ceux du produit authentique (même coloration jaune avec la ninhydrine à 100°; *voir* tableau I). L'hydrolyse acide libère de l'acide aspartique et du glycocolle (R_f, tableau I).

Cette substance est inactive dans les essais biologiques de flétrissement (tableau II).

La spectrométrie de masse de la lycomarasmine et de son anhydro dérivé isolés, a été effectuée sur leurs esters méthyliques (10). On constate la présence du pic de masse attendu à $m/e = 302$ dans les deux cas [*voir*, à ce sujet, (5)]. On constate aussi que les spectres obtenus sont identiques à ceux des esters méthyliques d'échantillons authentiques.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) E. GÄUMANN et O. JAAG, *Experientia*, 2, 1946, p. 215.

(2) E. HARDEGGER, P. LIECHTI, L. M. JACKMAN, A. BOLLER et P. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 60.

(3) M. ROBERT, M. BARBIER, E. LEDERER, L. ROUX, K. BIEMANN et W. VETTER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 187.

(4) A. L. HAENNI, M. BARBIER et E. LEDERER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1476.

(5) A. L. Haenni, M. Robert, L. Roux, W. Vetter, M. Barbier et E. Lederer, *Helv. Chim. Acta*, 1965 (sous presse).

(6) Cette souche nous a été envoyée par A. S. Rao, Département de Botanique, Université de Tirupati, Inde.

(7) A. S. Rao et M. Vittal Rao, *Nature*, 200, 1963, p. 598.

(8) M. Lüdtke et H. Achmed, *Biochem. Z.*, 257, 1933, p. 256.

(9) Les cultures de Cotonnier ont été effectuées au Phytotron de Gif-sur-Yvette, sous la direction de M. le Professeur J. P. Nitsch.

(10) K. Biemann, J. Seibl et F. Gapp, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 1, 1959, p. 307.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Nécessité du chlore dans la nutrition de* Spirodela polyrhiza *cultivé en conditions hétérotrophes*. Note (*) de M. **Georges Martin**, présentée par M. Robert Courrier.

Les besoins quantitatifs en chlore de *Spirodela polyrhiza* cultivé en conditions strictement hétérotrophes se révèlent du même ordre de grandeur qu'en conditions autotrophes. Le chlore est donc impliqué dans des processus métaboliques de croissance indépendants de la photosynthèse.

Il a été précédemment montré ([1]) que chez *Spirodela polyrhiza* cultivé sur un milieu sucré, le chlore reste un élément indispensable dans des conditions d'éclairement insuffisantes à assurer la croissance autotrophe. Il paraissait donc évident que les besoins en chlore ne sont pas exclusivement liés à la photosynthèse des glucides. Cependant la nécessité de l'halogène pour le métabolisme de croissance en conditions strictement hétérotrophes n'était pas encore directement démontrée.

Partant des acquisitions de Hillman ([2]) et de Gorham ([3]) concernant *Lemna minor*, j'ai essayé de cultiver *Spirodela polyrhiza* à l'obscurité sur un milieu sucré renfermant des facteurs organiques de croissance (thiamine, méso-inositol, gibbérelline et kinétine), mais ces conditions n'assurent pas une croissance régulière de notre souche de *Spirodela*. Par la suite, il a été montré que ce végétal croît indéfiniment et dans d'excellentes conditions lorsque la solution nutritive renferme de la L- ou de la D-cystine ([4]). Au cours du présent travail, les effets de la carence en chlore sur la croissance de *S. polyrhiza* ont été étudiés sur un milieu au saccharose additionné de L-cystine comme seul facteur organique de croissance.

A titre de comparaison, les effets de la même carence ont été étudiés chez des plantes cultivées sur le même milieu, mais à la lumière.

Le milieu minéral ([5]) est additionné de 15 g de saccharose, de 1 g d'asparagine par litre et est soumis à la purification biologique ([1]). Il est alors additionné de 20 mg de L-cystine par litre et de l'ensemble des constituants minéraux, au quart de leurs concentrations initiales. Ce milieu est distribué dans des fioles coniques de 100 ml, additionné de Cl^- (NaCl) en concentrations variées et est stérilisé. Six frondes vertes subcarencées en chlore sont portées à la surface du liquide de chaque fiole. Celles-ci sont éclairées pendant 2 h sous 4 000 lx avant d'être *placées à l'obscurité totale à* 28°C.

Dans ces conditions, la croissance est beaucoup moins rapide qu'à la lumière. Les plantes sont jaune clair, légèrement pigmentées d'anthocyannes. Leur système radiculaire est atrophié. Après 28 jours de culture, les frondes sont de taille très inférieure à la normale (surface moyenne : 0,100 cm^2 au lieu de 0,250 cm^2). Elles sont plus épaisses, de contour ovale

et sont groupées en îlots de deux à cinq individus réunis par des pédicelles allongés. Des plantes immergées ont l'aspect de petits bouquets de frondes très serrées. La carence en chlore sur le milieu purifié est encore peu manifeste à ce moment. Six frondes sont alors prélevées sur chacune des cultures et sont portées sur des milieux neufs. Après 24 jours supplémentaires, on observe sur le milieu purifié en Cl^- des symptômes de carence qui se manifestent principalement par un bloquage de la multiplication des frondes et par la formation de nombreuses frondes plus petites, brunes,

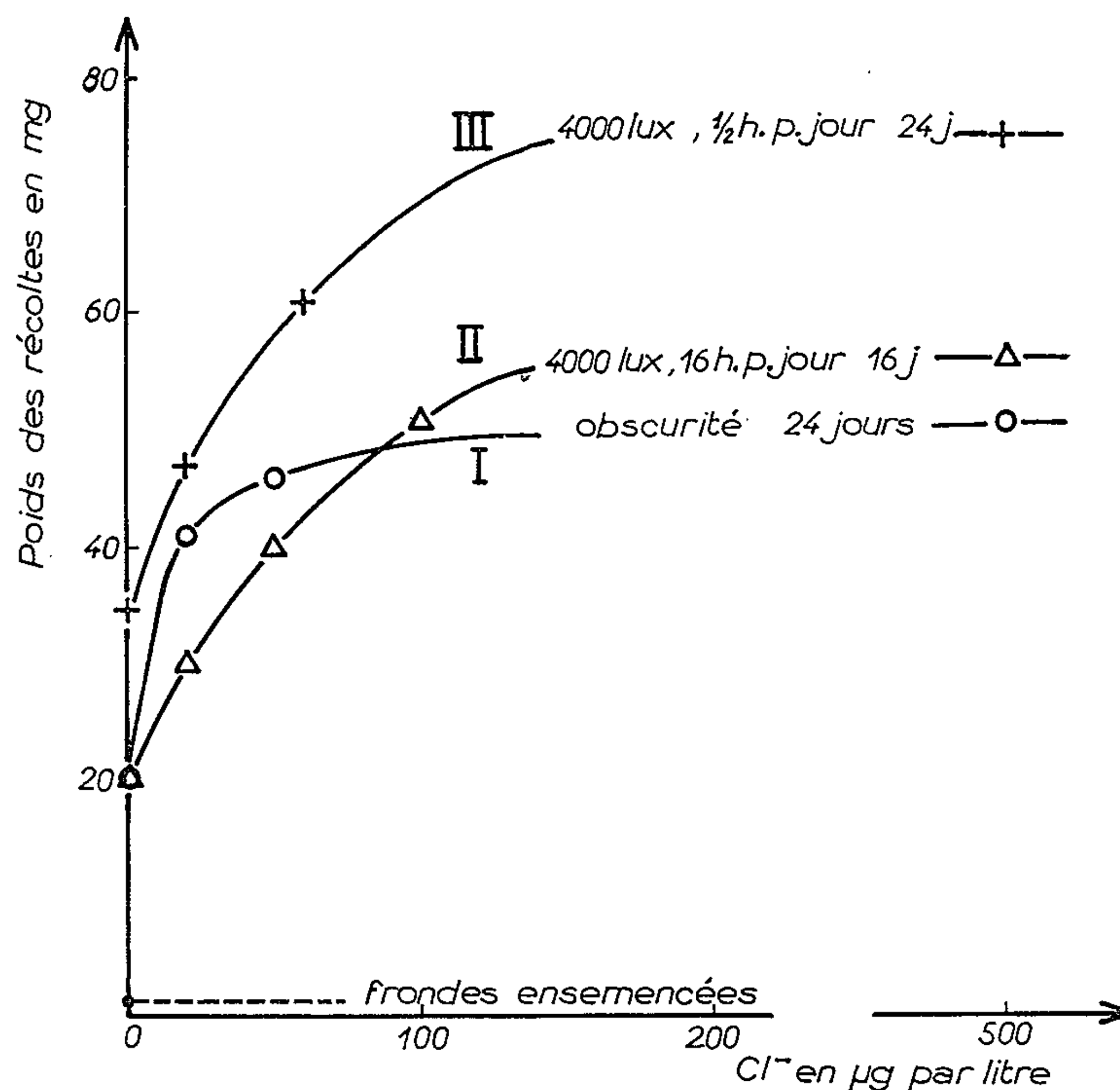


Fig. 1. — Poids des récoltes sèches de *Spirodela polyrhiza* en fonction de la teneur en Cl^- du milieu, à l'obscurité totale (courbe I) avec un éclairement de 16 h par jour (courbe II), avec un éclairement de 30 mn par jour (courbe III).

isolées, pratiquement exemptes d'anthocyannes et privées de racines. Le poids de la récolte n'atteint que 40 % environ du maximum accessible. Les 80 % de ce maximum ([6]) correspondent à environ 20 µg de Cl^- par litre (*fig.* 1, courbe I).

Sur le même milieu, des plantes *soumises à un éclairement de* 4 000 lx *pendant* 16 h *par jour* ont une pigmentation chlorophyllienne normale. Sur le milieu privé de Cl^-, les symptômes de carence apparaissent rapidement et sont très analogues à ceux qui ont été décrits dans les conditions strictement autotrophes ([5]). Le poids de la récolte n'atteint que 40 % environ du maximum accessible, et les 80 % de ce dernier sont obtenus

en présence d'une concentration en Cl^- de l'ordre de 60 μg par litre (*fig.* 1, courbe II).

Bien que la comparaison entre les besoins en chlore en conditions autotrophes et hétérotrophes ne puisse être que très approximative en raison des différences de rapidité de la croissance, on peut affirmer que des besoins importants, bien qu'apparemment plus faibles, subsistent à l'obscurité. Ceux-ci sont du même ordre de grandeur que ceux des *plantes vertes* de

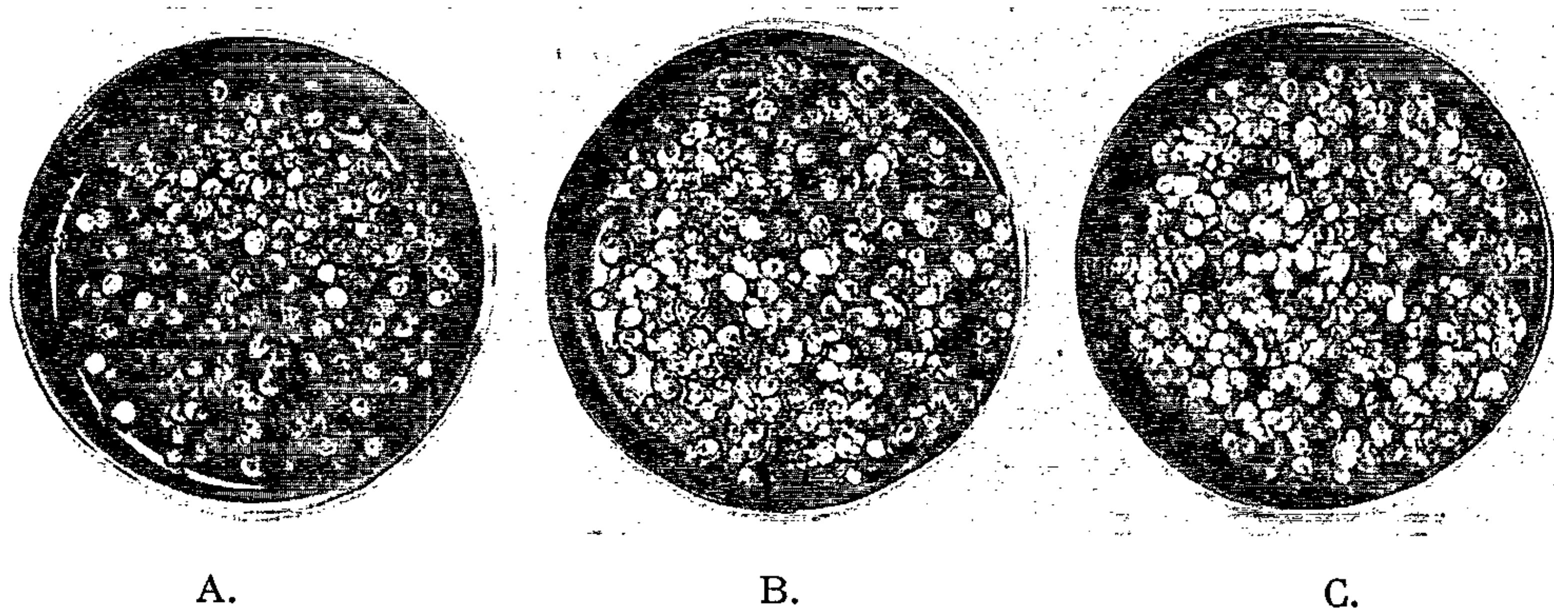


Fig. 2. — Récoltes de *Spirodela polyrhiza* cultivé à l'obscurité sur le milieu sucré purifié en chlore (A) et sur le même milieu additionné de 20 μg (B) et de 500 μg de Cl^- par litre (C).

Spirodela cultivées sous de faibles éclairements ([1]) et ceux des plantes *sans chlorophylle* éclairées seulement pendant 30 mn par jour (courbe III) mais sont cependant moins élevés.

L'intervention du chlore dans un phénomène lié à la photosynthèse est bien connu [([7]), ([8])]. Les résultats du présent travail montrent que le chlore est également impliqué dans des processus métaboliques de croissance indépendants de la photosynthèse.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) G. Martin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 294.
([2]) W. S. Hillman, *Science*, 126, 1957, p. 165.
([3]) P. R. Gorham, *Can. J. Res.*, C. 28, 1950, p. 356.
([4]) G. Martin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5757.
([5]) G. Martin, *Plant and Soil*, 18, 1963, p. 258.
([6]) Comme au cours du précédent travail ([1]), les concentrations en Cl^- correspondant à 80 % du maximum de récolte accessible servent à estimer les besoins relatifs en cet élément.
([7]) O. Warburg et W. Luttgens, *Biochimiya*, 11, 1946, p. 303.
([8]) M. Losada, F. R. Whatley et D. I. Arnon, *Nature* (Grande-Bretagne), 190, 1961, p. 606.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude des triterpènes tétracycliques des feuilles de Tabac. Présence de cycloarténol; absence de lanostérol.* Note (*) de MM. **Jean-Daniel Ehrhardt**, **Léon Hirth** et **Guy Ourisson**, transmise par M. Roger Gautheret.

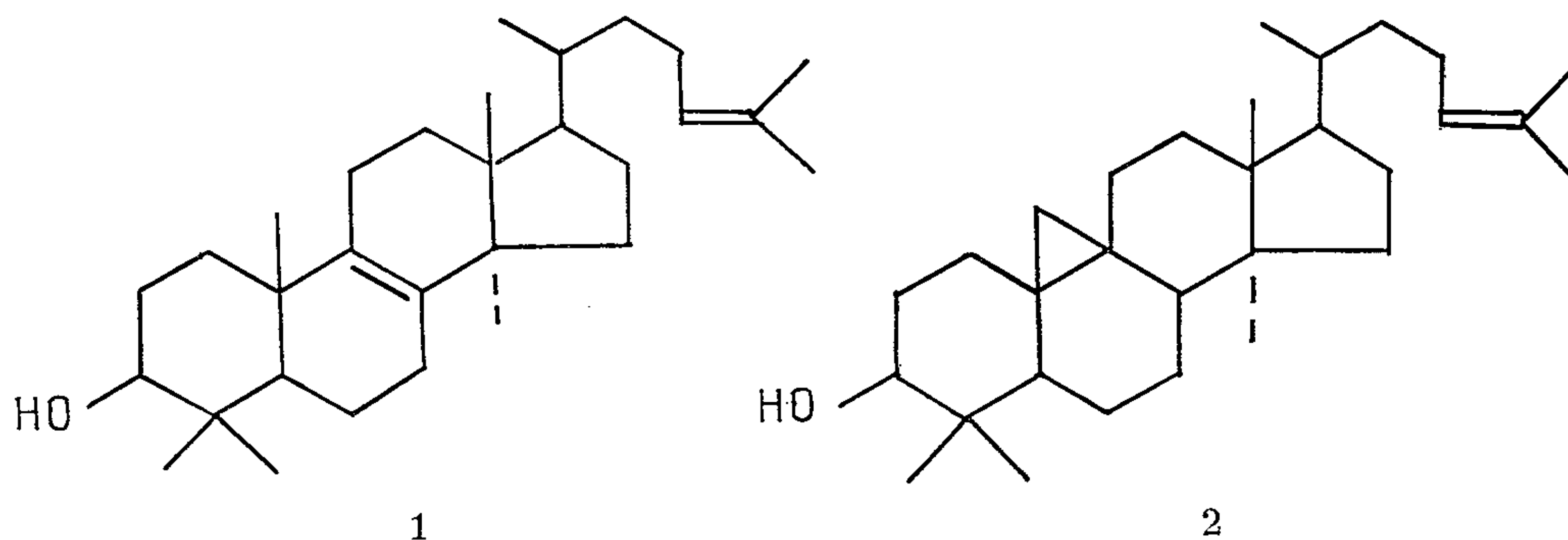
Par des incorporations d'acétate 1-^{14}C, on montre la présence de cycloarténol et l'absence de lanostérol dans les feuilles de Tabac.

Chez les animaux, la biosynthèse du cholestérol s'effectue par l'intermédiaire du lanostérol 1 ([1]). On pense généralement que la biosynthèse des phytostérols chez les plantes comporte aussi le passage par le lanostérol, mais Benveniste et coll. ont récemment montré ([2]) que, dans le cas des tissus de Tabac cultivés *in vitro*, le lanostérol n'était pas décelable même par des méthodes radioactives très sensibles et que le cycloarténol 2 semblait jouer un rôle de précurseur dans la synthèse des phytostérols. Cette observation pouvait cependant être en rapport avec un comportement particulier des tissus de tabac. Il importait donc :

1° de voir si l'intervention du cycloarténol dans la biosynthèse des phytostérols était un caractère spécifique des tissus cultivés *in vitro*, ou au contraire une voie métabolique également présente dans la *plante* de Tabac;

2° de vérifier la généralité du phénomène observé en étudiant la biosynthèse des phytostérols dans des tissus cultivés *in vitro* et provenant de plantes différentes du Tabac.

La présente Note rapporte des résultats relatifs au premier point.



Matériel et méthode. — Des plants de Tabac (*Nicotiana tabacum*, variété « Judy Pride »), âgés de 3 mois, sont placés pendant 12 h dans l'obscurité totale, puis exposés pendant 6 h à la lumière (3 000 lx). Les feuilles sont prélevées et des disques de 3 cm de diamètre sont découpés à l'emporte-pièce et disposés, face supérieure en haut, dans des cristallisoirs à la surface d'une solution minérale de Knop diluée au tiers (250 ml) et addi-

tionnée de 600 μCi d'acétate de sodium 1-^{14}C. Au bout de 6 h d'incorporation à la lumière et à 25°C, les disques sont prélevés, lavés et lyophilisés. Ils sont ensuite extraits au soxhlet à l'éther de pétrole ($4{,}1 . 10^6$ coups/mn) et saponifiés. L'insaponifiable ($1{,}8 . 10^6$ coups/mn) est chromatographié sur colonne de silice. On rassemble les fractions correspondant aux triterpènes [*cf.* (1)], et l'on ajoute 5 mg de cycloarténol et 5 mg de lanostérol non marqués (entraîneurs). La séparation de ces

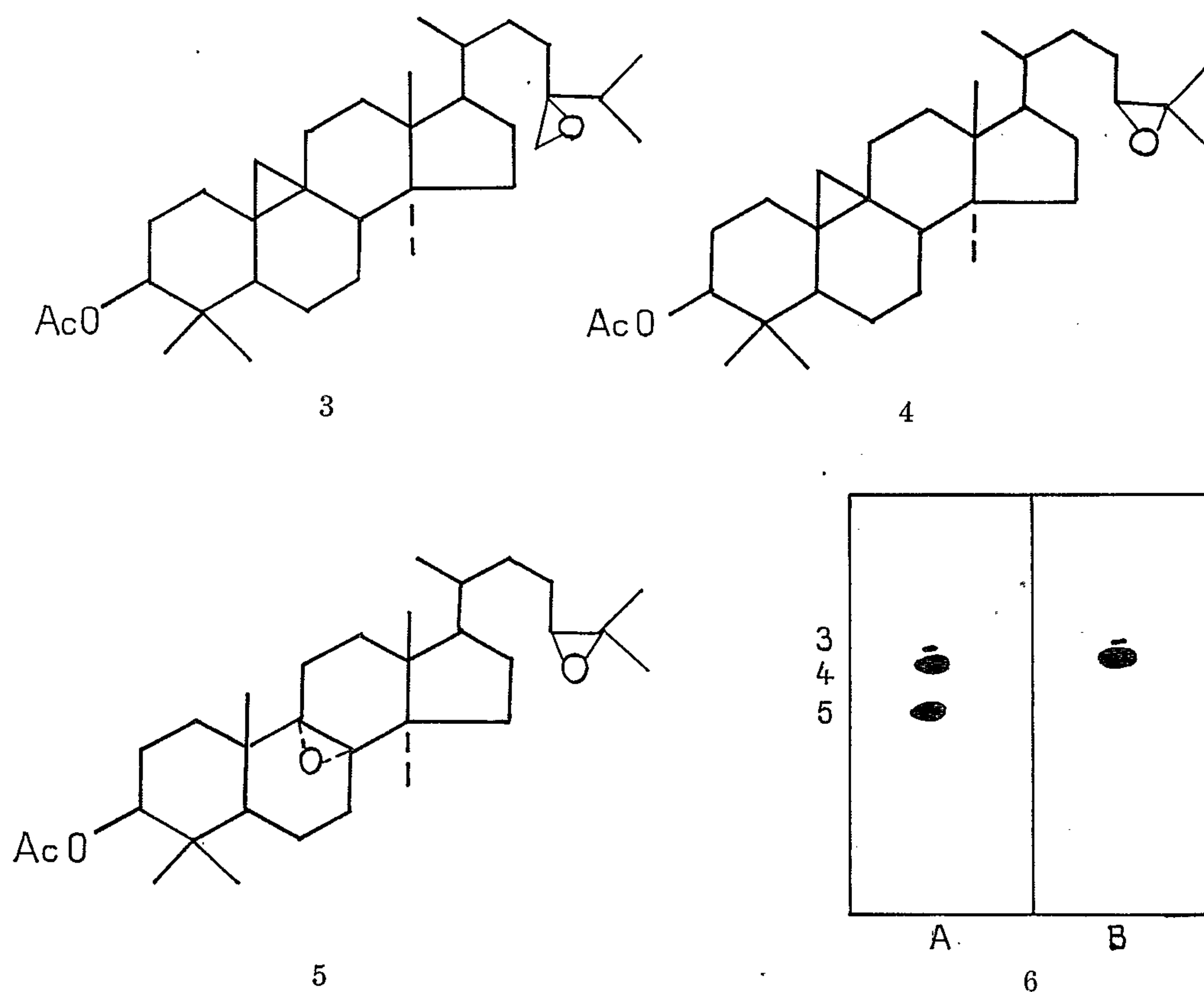


Fig. — Chromatoplaques des acétates-époxydes.
A : Révélation par acide sulfurique;
B : Autoradiographie.

produits est alors réalisée selon une technique mise au point dans notre laboratoire [(2), (3)], par acétylation et époxydation. L'acétylation fournit un mélange, séparé partiellement par chromatographie préparative sur couche mince : les acétates de cycloarténylе et de lanostéryle, inséparables dans ces conditions, sont isolés ensemble (9 mg, 32 000 coups/mn). L'époxydation par l'acide *p*-nitroperbenzoïque dans l'éther donne le mélange des acétates-époxydes 4 et 5. Par autoradiographie des chromatoplaques (*figure*), on ne discerne aucune activité au niveau du diépoxyde de l'acétate de lanostéryle 5. Une trace de méthylène-24 cycloartanol

est décelable sous forme de son acétate-époxyde 3 par une tache au R_f correspondant ([2]).

Le mélange des acétates-époxydes est séparé par chromatographie préparative sur couche mince : on obtient 4 mg du produit 4 (13 000 coups/mn, soit 3 250 coups/mn/mg) et 4 mg du produit 5 (1000 coups/mn, soit 250 coups/mn/mg). Les petites quantités utilisées rendent difficile la mise en œuvre de la technique habituelle de recristallisation jusqu'à activité spécifique constante. Nous avons dû recourir à une série de chromatographies sur silice fluorescente; les bandes contenant alors des produits sont éluées à l'éther, et leur activité est mesurée soit, si elle est très faible, sur l'éluat total (lanostérol), soit sur une fraction aliquote (cycloarténol).

Les deux produits sont donc de nouveau chromatographiés séparément sur couche mince; on isole ainsi 3 mg de produit 4 (11 000 coups/mn, soit 3 600 coups/mn/mg) et 3,5 mg de produit 5 (300 coups/mn, soit 86 coups/mn/mg); une nouvelle chromatographie de ce dernier fournit 2 mg de produit 5 (100 coups/mn, soit 50 coups/mn/mg). Nous n'avons pas pu pousser davantage la purification de ce produit, mais son activité résiduelle est négligeable par rapport au bruit de fond, qui, sur un essai comparable à blanc, est de 30 coups/mn/mg.

Conclusion. — Dans la présente Note, nous montrons donc l'absence de lanostérol et la présence de cycloarténol dans les feuilles de Tabac, le cycloarténol étant caractérisé par ses propriétés chromatographiques, et celles de son acétate-époxyde.

L'observation de Benveniste et coll. ne concerne donc pas une particularité remarquable des tissus anergiés de Tabac cultivés *in vitro* mais intéresse, semble-t-il, le métabolisme des phytostérols dans les tissus de Tabac en général. Bien que le rôle du cycloarténol comme précurseur dans la synthèse des phytostérols puisse être considéré comme vraisemblable à la lumière des travaux de Benveniste et coll. et de ceux rapportés dans la présente Note, il convient maintenant de démontrer ce rôle d'une façon indiscutable.

D'autre part, il convient de remarquer que les résultats décrits ici n'ont pu être obtenus que parce que notre travail était orienté par les résultats antérieurs sur les tissus cultivés *in vitro*. En effet les incorporations sont ici beaucoup moins efficaces et l'isolement de produits purs est beaucoup plus difficile. Cette différence est également illustrée par un travail récent ([4]) consacré à la biosynthèse des phytostérols dans les plantes entières de Tabac, et dans lequel les auteurs n'ont pu obtenir des résultats définitifs malgré l'utilisation de grandes quantités de matière première et l'emploi de durées d'incorporation longues (50 jours). Il est d'ailleurs remarquable de constater que de nombreux travaux récents ([5]) ont mis en évidence la présence de cycloarténol dans des végétaux très variés.

(*) Séance du 3 mai 1965.

(1) K. Bloch, *Vitamins and Hormones*, 15, 1957, p. 119; K. Bloch, *Ciba Found. Symposium*, 1959, p. 4.

(2) P. Benveniste, L. Hirth et G. Ourisson, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5515; 259, 1964, p. 2005 et 259, 1964, p. 2284; P. Benveniste, *Thèse Docteur Ing.*, Strasbourg, 1964.

(3) G. Ponsinet et G. Ourisson (en préparation).

(4) W. W. Reid, M. J. Bernard et C. Valentine, *Tobacco Research Conference*, C.S.I.R.O., Canberra, 1964.

(5) Références citées dans G. Ourisson, P. Crabbe et O. Rodig, *The Tetracyclic Triterpenes*, Herrmann, Paris, 1964 et K. Schreiber et G. Osske, *Kulturpflanzen*, 10, 1962, p. 372; G. Berti, F. Bottari, B. Macchia, A. Marsili, G. Ourisson et H. Piotrowska, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2359; P. Capella, E. Fedelli, H. Cirimale, A. Lanzini et G. Jacini, *Riv. Ital. Sost. grasse*, n° 12, 1963, p. 645 et 660; W. Cocker, T. B. H. Mc Murry et M. S. Ntamila, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1692.

(Centre de Recherches Nucléaires,
Département des Applications Biologiques,
2, rue du Loess, Strasbourg-Cronenbourg.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activité de la déshydrogénase glutamique dans des sarcosomes de cœur de Porc.* Note (*) de M. **Roger Durand**, Mlles **Nicole Pialoux**, **Catherine Godinot** et **Danièle Gautheron**, présentée par M. Robert Courrier.

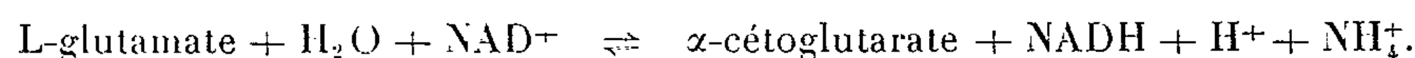
On a évalué l'activité de la déshydrogénase glutamique dans des sarcosomes isolés de cœur de Porc par deux méthodes différentes : mesures spectrophotométriques du NADH + H^+ apparu et dosages enzymatiques des ions NH_4^+ formés au cours de l'oxydation du glutamate.

Des travaux récents semblent montrer que l'oxydation du glutamate dans des mitochondries isolées se fait principalement par transamination avec l'oxalacétate et que la déshydrogénase glutamique ne doit pas jouer un rôle important [(1), (2), (3)]. Ceci signifie que l'oxydation du glutamate dépend de la disponibilité en oxalacétate, donc du fonctionnement du cycle de Krebs. Tout inhibiteur qui arrête la formation d'oxalacétate doit empêcher l'oxydation du glutamate. Cependant, dans des sarcosomes de cœur, même en présence de malonate qui bloque la succinodéshydrogénase et la formation d'oxalacétate, l'addition de NAD^+ (4) en quantité suffisante permet l'oxydation du glutamate; ce fait, joint à d'autres preuves indirectes, tend à montrer que le fonctionnement de la déshydrogénase glutamique est lié à la disponibilité en coenzyme oxydé NAD^+ ou $NADP^+$ (5).

Il a paru intéressant de doser directement l'activité de la déshydrogénase glutamique. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

La préparation des sarcosomes, les incubations et les mesures de QO_2 sont faites comme précédemment (5).

L'activité de la déshydrogénase est estimée soit par les ions NH_4^+ libérés, soit par la réduction du coenzyme. En effet la déshydrogénase glutamique catalyse la réaction globale suivante :



$$\text{L-glutamate} + H_2O + NAD^+ \rightleftharpoons \alpha\text{-cétoglutarate} + NADH + H^+ + NH_4^+.$$

On dose les ions NH_4^+ par la méthode enzymatique de Kirsten et coll. (6), dans le milieu d'incubation des mitochondries après précipitation trichloracétique. Au lieu de neutraliser l'extrait on élimine l'acide trichloracétique par quatre extractions successives à l'éther éthylique. Ici les incubations des mitochondries sont faites en présence d'hexokinase + glucose. On mesure aussi les consommations d'oxygène.

La deuxième méthode est celle décrite par Borst (2). Les mitochondries sont incubées en présence de glutamate et de NAD^+; la chaîne respiratoire est bloquée par le cyanure. On suit spectrophotométriquement la déshydrogénation par l'apparition de NADH + H^+, jusqu'à l'état d'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Formation de NH_4OH *au cours de l'oxydation du glutamate par des sarcosomes de cœur en présence ou non de* NAD^+, *de* $NADP^+$ *ou de malonate ajouté.*

	Sans NAD^+ ajouté.		NAD^+ 2.10^{-3} M.		$NADP^+$ 2.10^{-3} M.	
Malonate $0,75.10^{-3}$ M....	0	+	0	+	0	+
N^os des essais............	1.	2.	3.	4.	5.	6.
QO_2 (μlO_2 consommés par mg protéines et par heure).....	94 ±5 (20)	6,5 ±1,3 (20)	109±5,4 (16)	15 ±1,5 (16)	108 ±7,5 (4)	15,5 ±1,5 (4)
µmoles NH_4OH formées par 10 mg protéines et par heure.	0,55±0,5 (18)	0,35±0,5 (16)	3±0,9 (21)	2,4±0,8 (13)	5,2±0,9 (7)	4,35±0,5 (5)
			Par rapport aux essais.			
			1.	2.	1.	2.
Facteur P *de probabilité*.....	–	–	$0,01 < P < 0,02$	$P < 0,02$	$P \ll 0,001$	$P \ll 0,001$

Entre parenthèses, le nombre d'essais. Les valeurs sont suivies de l'erreur standard sur la moyenne.
Le facteur P de probabilité est calculé selon la formule de Student et d'après les tables de Fischer.

TABLEAU II.

Activité de la déshydrogénase glutamique mesurée par la méthode de Borst [2] *en présence de* NAD^+ *et de cyanure* 5.10^{-2} M.

mµ moles NADH + H^+ par 10 mg de protéines.

6,9±2,6 6 essais.

Les résultats exposés permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. En absence de NAD^+ ajouté, la consommation d'oxygène est inhibée à 94 % par le malonate; la déshydrogénase glutamique a donc très peu d'activité. La quantité d'ions NH_4^+ apparus étaye cette conclusion.

2. En présence de NAD^+ ou de $NADP^+$ ajouté, l'inhibition par le malonate n'est plus que de 86 %. On observe une augmentation très significative de la production de NH_4^+. Ces deux faits prouvent l'activation de la déshydrogénase par NAD^+ ou $NADP^+$. On peut calculer facilement l'augmentation de cette activité en comparant les quantités de NH_4^+ apparus dans les essais :

— en absence de malonate, l'addition de NAD^+ et $NADP^+$ provoque la formation supplémentaire respectivement de 2,45 et 4,65 µmoles d'ammoniaque;

— en présence de malonate, les augmentations sont respectivement pour NAD^+ et $NADP^+$: 2,05 et 4 µmoles.

3. Que le glutamate passe par la voie de déshydrogénation directe ou de transamination, il y a formation d'α-cétoglutarate qui se trouve ensuite oxydé par le cycle de Krebs. En présence de malonate, la succinodéshydrogénase est totalement inhibée. L'oxygène consommé sert à la déshydro-

génation de l'acide glutamique et à la décarboxylation oxydative de l'α-cétoglutarate. On peut calculer par différence la quantité d'oxygène supplémentaire consommé en présence de NAD^+ ou de $NADP^+$; cette quantité devrait correspondre à l'activation de la déshydrogénase :

— en présence de NAD^+ : 8,5 μl O_2/mg de protéines sarcosomiques, soit 85 μl/10 mg = 7,6 μatomes O;

— en présence de $NADP^+$: 9 μl O_2/mg, soit 90 μl/10 mg = 8 μatomes O.

Ces valeurs correspondent respectivement aux quantités supplémentaires d'ions NH_4^+ suivantes : 2,05 et 4 μmoles.

Si le NAD^+ ou le $NADP^+$ ajoutés n'activaient que la déshydrogénase glutamique le rapport μatomes O/μmoles NH_4OH devrait être égal à 1.

En présence de NAD^+ et $NADP^+$ ces rapports sont respectivement : 7,6/2,05 = 3,7 et 8/4 = 2.

Ceci signifie que l'addition de NAD^+ et de $NADP^+$ stimule non seulement la désamination oxydative du glutamate, mais aussi la décarboxylation oxydative de l'α-cétoglutarate. Il est intéressant de souligner que le $NADP^+$ stimule surtout la déshydrogénase glutamique.

4. Le $NADP^+$ paraît être plus actif vis-à-vis de la déshydrogénase que le NAD^+; cependant l'enzyme ne semble pas avoir de spécificité absolue vis-à-vis de ce coenzyme puisque les deux l'activent.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) P. Borst et E. C. Slater, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 170-171.

(2) P. Borst, *Biochim. Biophys. Acta*, 75, 1962, p. 256-259.

(3) D. Gautheron et Y. Gaudemer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 200.

(4) NAD^+ et NADH + H^+, nicotine amide adénine dinucléotide oxydé et réduit respectivement; $NADP^+$, nicotine amide adénine dinucléotide phosphate oxydé.

(5) D. Gautheron, R. Durand, N. Pialoux et Y. Gaudemer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 46, 1964, p. 645-660.

(6) E. Kirsten, C. Gerez et R. Kirsten, *Biochem. Z.*, 337, 1963, p. 312-319.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 93, rue Pasteur, Lyon, Rhône*).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les oses et les acides gras des cérébrosides spléniques dans la maladie de Gaucher.* Note (*) de M. **Alain Didier**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Le problème de l'unicité ou de la dualité des oses contenus dans les cérébrosides spléniques accumulés au cours de la maladie de Gaucher est incomplètement résolu.

Certains auteurs [(1), (2)] n'ont trouvé que du galactose, d'autres [(3) à (7)] ont signalé la présence de glucose et de galactose.

De même la nature des acides gras constituant ces cérébrosides n'est pas complètement élucidée.

Nous avons repris l'étude des cérébrosides de la rate dans deux cas de maladie de Gaucher.

Les lipides sont isolés soit par la méthode de Folch (8) modifiée par Kishimoto et Radin (9), Radin, Lavin et Brown (10), soit par la méthode de Klenk et Leupold (11).

Cette dernière nous a permis de caractériser deux formes de cérébrosides spléniques : l'une soluble dans l'éther, l'autre entraînable seulement par le mélange chloroforme-méthanol et représentant la plus grande partie des cérébrosides.

La composition lipidique que nous avons trouvée est la suivante :

	Klenk.		Folch.	
	Rate normale.	Rate Gaucher. Cas II.	Rate de Gaucher. Cas I.	Cas II.
Lipides totaux	4,9	6,6	7,32	6,87
Glycérides, stérides	3,5	3,2	–	–
Stérides	–	–	0,246	0,253
Cérébrosides totaux	0,07	2,08	4,85	5,15
Cérébrosides éthérosolubles	–	0,18	–	–
Cérébrosides solubles $CHCl_3$-MeOH	–	1,19	–	–
Phospholipides	1,0	–	1,08	1,18

Après hydrolyse des deux fractions cérébrosidiques, la chromatographie sur couche mince avec le solvant acétate d'éthyle-pyridine-eau (35 v, 50 v, 20 v), montre une grande proportion de glucose et une faible quantité de galactose dans la forme éthérosoluble, tandis que l'autre forme ne contient que du glucose.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de Makita et Yamakawa (12) montrant dans la rate normale un céramide-monohexoside à glucose et un céramide-dihexoside à glucose et galactose.

Les chromatogrammes en phase gazeuse des acides gras des deux fractions cérébrosidiques révèlent :

Huit acides dans la fraction éthérosoluble : quatre saturés : stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique et quatre autres acides non identifiés.

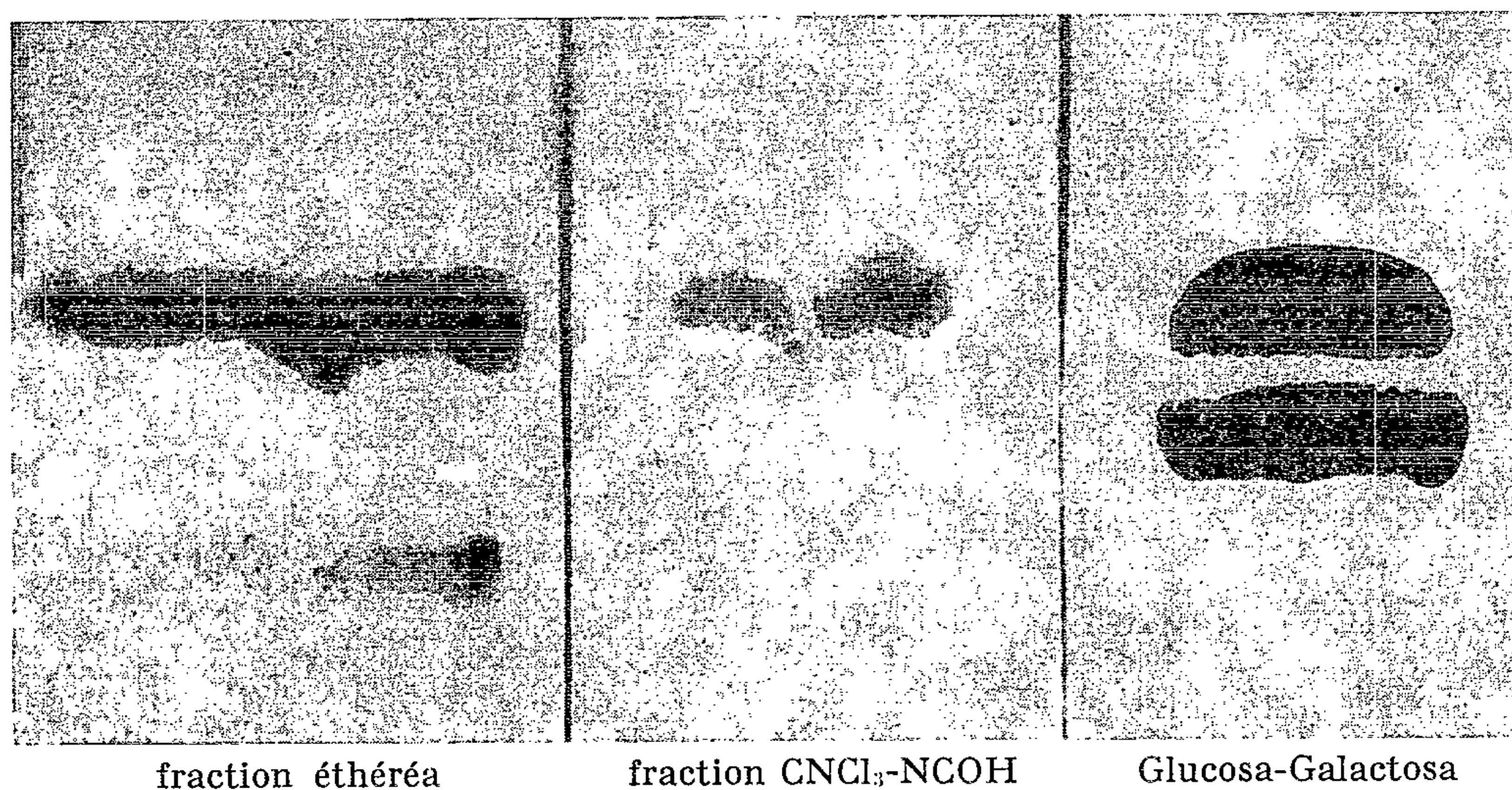


Fig. 1. — Chromatographie sur cellulose des sucres des fractions cérébrosidiques.

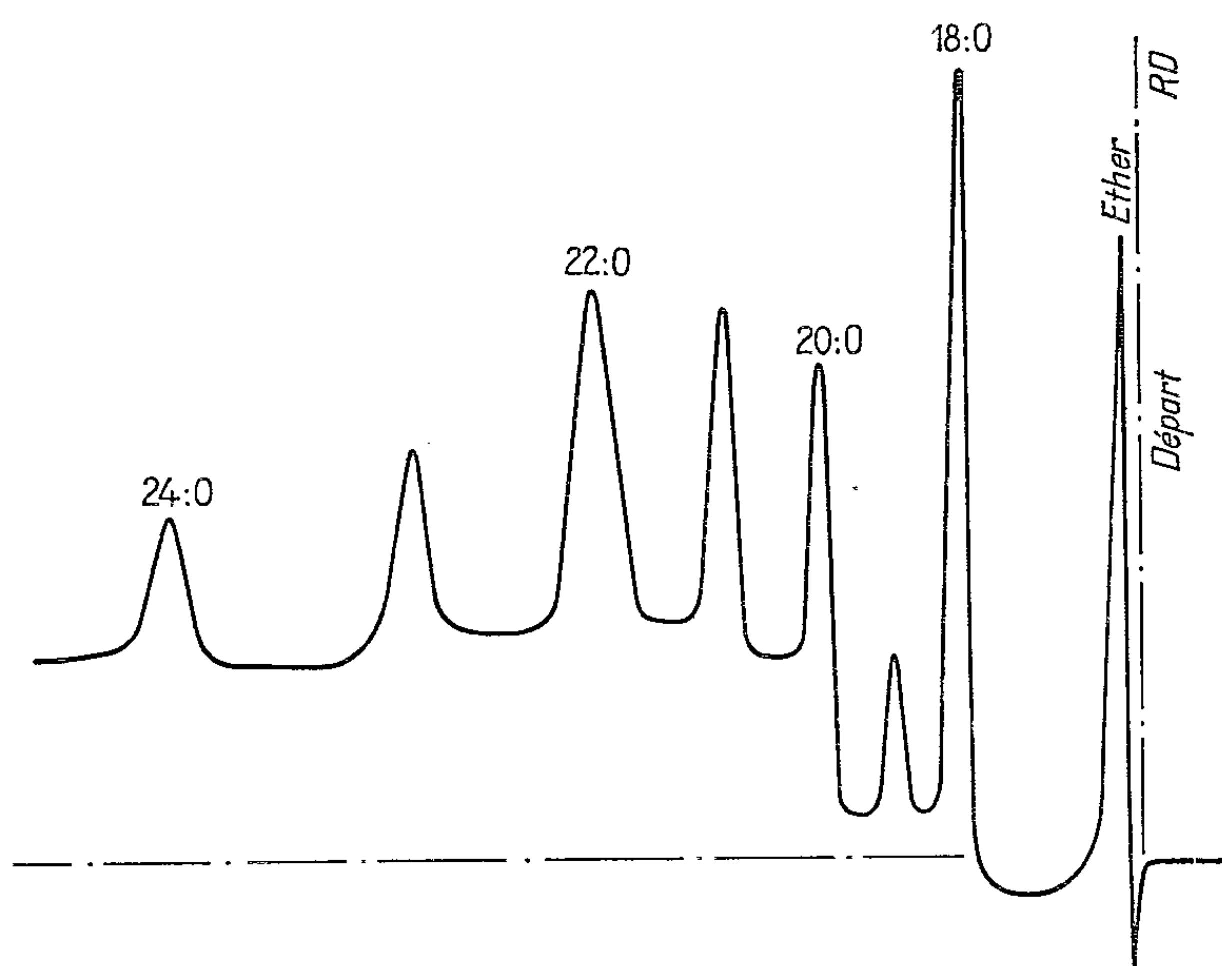


Fig. 2. — Chromatographie en phase gazeuse des acides gras de la fraction cérébrosidique éthérosoluble. Appareil Pye. Gaz vecteur argon, détecteur à ionisation de flamme par rayons β. Colonne 120 cm, célite 545 + polyéthylène glycoladipate. Débit : 54 ml/mn; T° 198°.

La fraction soluble dans le chloroforme-méthanol montre sept pics d'acides gras : outre les quatre acides saturés déjà trouvés, les acides béhénique et lignocérique étant les plus abondants, l'acide palmitique est en quantité notable; deux acides ne sont pas encore identifiés.

Nos recherches montrent l'existence dans la rate de Gaucher de deux fractions cérébrosidiques distinctes, l'une éthérosoluble, l'autre entraînable seulement par le mélange chloroforme-méthanol peut être plus solidement liée à des protéines. Ces deux fractions lipidiques diffèrent :

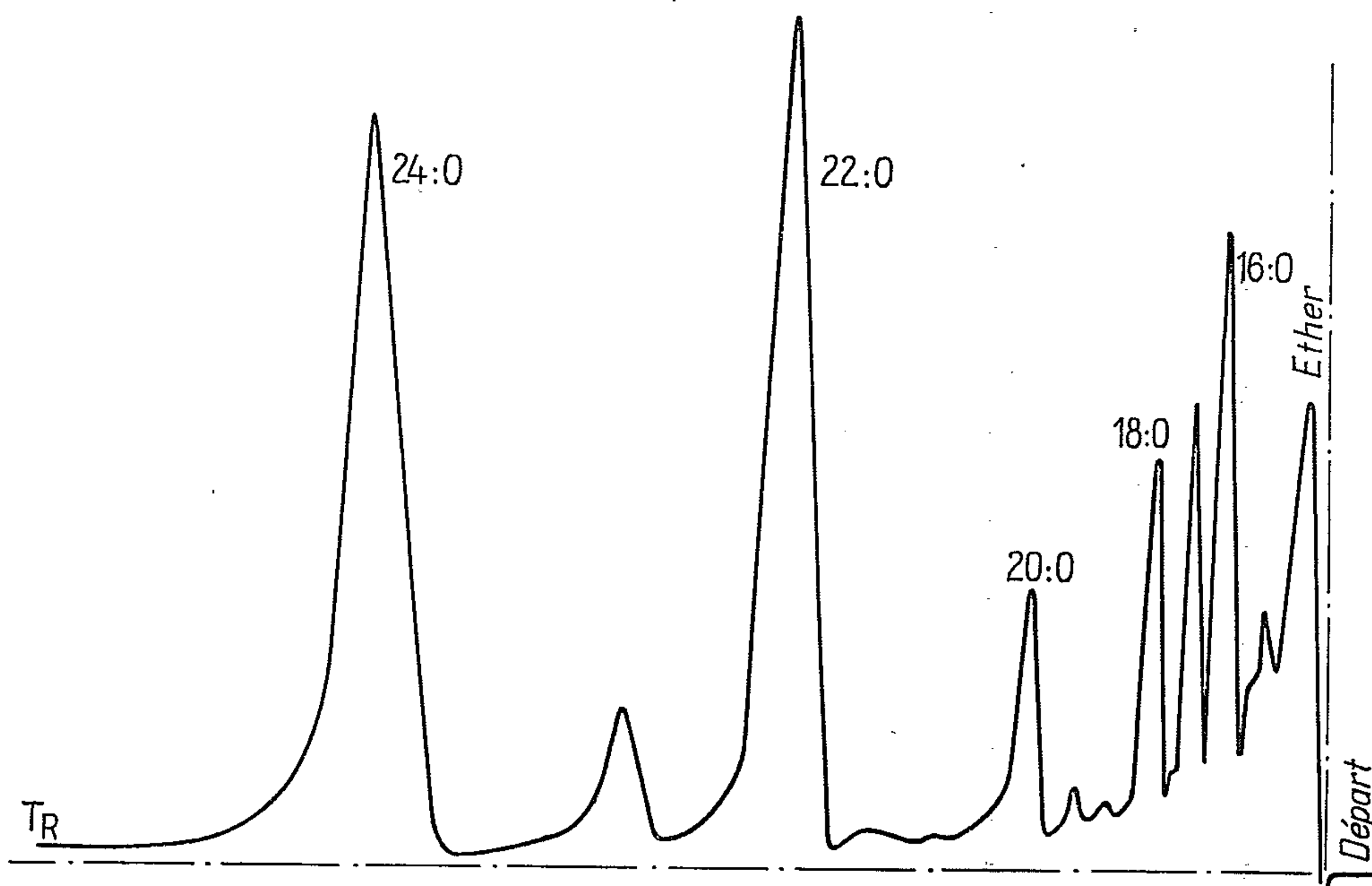


Fig. 3. — Chromatographie en phase gazeuse des acides gras de la fraction cérébrosidique éthéro-insoluble. Mêmes conditions expérimentales que dans la figure 2.

— *par leurs oses :* glucose dans les deux; galactose seulement dans la partie éthérosoluble;

— *par leurs acides gras :* l'acide palmitique n'existe que dans la partie non éthérosoluble.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) H. Lieb et H. Hannel, *Z. Physiol. Chem.*, 170, 1927, p. 60.
(2) H. Lieb et V. Gunther, *Z. Physiol. Chem.*, 271, 1941, p. 211.
(3) W. D. Suomi et B. W. Agranoff, *Feder. Proc.*, 23, 1964, p. 1644.
(4) B. W. Agranoff, N. S. Radin et W. D. Suomi, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 194.
(5) G. V. Marinetti, T. Ford et E. Stotz, *J. Lipid Res.*, 1, 1960, p. 203.
(6) E. G. Trams et R. O. Brady, *J. Clin. Investigation*, 39, 1960, p. 1546.
(7) E. Honcke et J. Montreuil, *Pathol. et Biol.*, 11, 1963, p. 484.
(8) J. Folch, I. Ascoli, M. Lees, J. A. Meath et F. N. Le Baron, *J. Biol. Chem.*, 835, 1951, p. 191.
(9) Y. Kishimoto et N. S. Radin, *J. Lipid. Res.*, 1, 1959, p. 72.
(10) N. S. Radin, F. B. Lavin et J. R. Brown, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1053.
(11) E. Klenk et F. Leupold, *Z. Physiol. Chem.*, 281, 1944, p. 208.
(12) A. Makita et T. Yamakawa, *J. Biochem.* (Tokyo), 51, 1962, p. 124.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse,
Haute-Garonne.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence, la structure et les conditions de formation d'une nouvelle glucanne du Blé.* Note (*) de M. CLAUDE PÉAUD-LENOËL et Mlle MICHÈLE AXELOS, présentée par M. Jean Roche.

Après un séjour de quelques heures en l'absence de source de carbone, les racines de Blé isolées peuvent biosynthétiser à partir de glucose exogène, une glucanne de structure probable (o-glucopyranosyl β_{1-2}-glucopyranosyl)$_n$.

Il a été antérieurement démontré que les conditions de culture des racines de Blé (1) modifient la vitesse de formation et la répartition des produits du métabolisme glucidique, tels qu'on peut les déceler par exemple, sur des cartes chromatographiques, après une incorporation de glucose U-^{14}C exogène, par une incubation des racines isolées dans une solution de ce glucide [(2), (3)].

Il est particulièrement notable que, lorsque les racines sont conservées aseptiquement pendant 15 à 40 h sur un milieu sans source de carbone (racines O), l'incorporation subséquente de glucose radioactif dans la réserve métabolique n'aboutit pas à la formation de cellulose, alors que la cellulose contient 20 à 35 % du ^{14}C incorporé par des racines fraîchement excisées d'une plantule (racines S).

Nous voudrions signaler dans cette Note que les racines O peuvent, lorsqu'elles sont ensuite alimentées en glucose, réaliser la biosynthèse d'un polyoside particulier dont nous avons commencé à déterminer les éléments de structure.

De telles racines ont été obtenues par une méthode déjà décrite en détail (2). Dans les présentes expériences, 10 g de racines fraîches, de longueur moyenne 20 mm, ont été aseptiquement excisées de plantules, conservées 20 à 24 h avec agitation dans 1 l de milieu minéral (2), lavées 1 h dans le même volume de milieu neuf, puis mises en incubation à 22° pendant 5 mn, après arrosage homogène avec 2 ml de solution de glucose U-^{14}C à concentration $0{,}75.10^{-3}$ M. Toute l'extraction a été faite ensuite à 0° : après rinçage 1 mn, on extrait des racines une solution radioactive par traitement avec 3 fois 20 ml d'acide perchlorique 0,6 N. On neutralise ensuite par la potasse, on élimine le perchlorate insoluble, et l'on traite le surnageant par 50 mg de charbon activé Norit A. La radioactivité adsorbée sur le charbon est totalement éluée par 3 fois 5 ml du mélange volume à volume : solution aqueuse à 1,3 % d'acétate de triéthylamine pH 8,5-éthanol absolu.

Un extrait de racines S a été obtenu parallèlement par le même traitement, en omettant l'incubation d'une journée en milieu minéral.

Les solutions radioactives extraites du charbon ont été fractionnées par chromatographie sur papier dans un solvant acétate d'ammonium-

éthanol pH 7,3 [4]. Sur les chromatogrammes, la radioactivité se répartit de manière distincte suivant qu'il s'agit d'extraits de racines S ou O (*fig.* 1).

Les fractions I, II, IV, présentes seulement dans le chromatogramme des extraits O, où elles sont étalées d'une manière continue depuis la ligne de départ, ont été rechromatographiées dans les solvants habituels des glucides : N-butanol-acide acétique aqueux, N-propanol-acétate d'éthyle-eau, etc.; dans de tels solvants ces fractions ne migrent pas; seule la fraction IV donne par irrigation prolongée un déplacement de quelques millimètres d'une faible partie de la radioactivité.

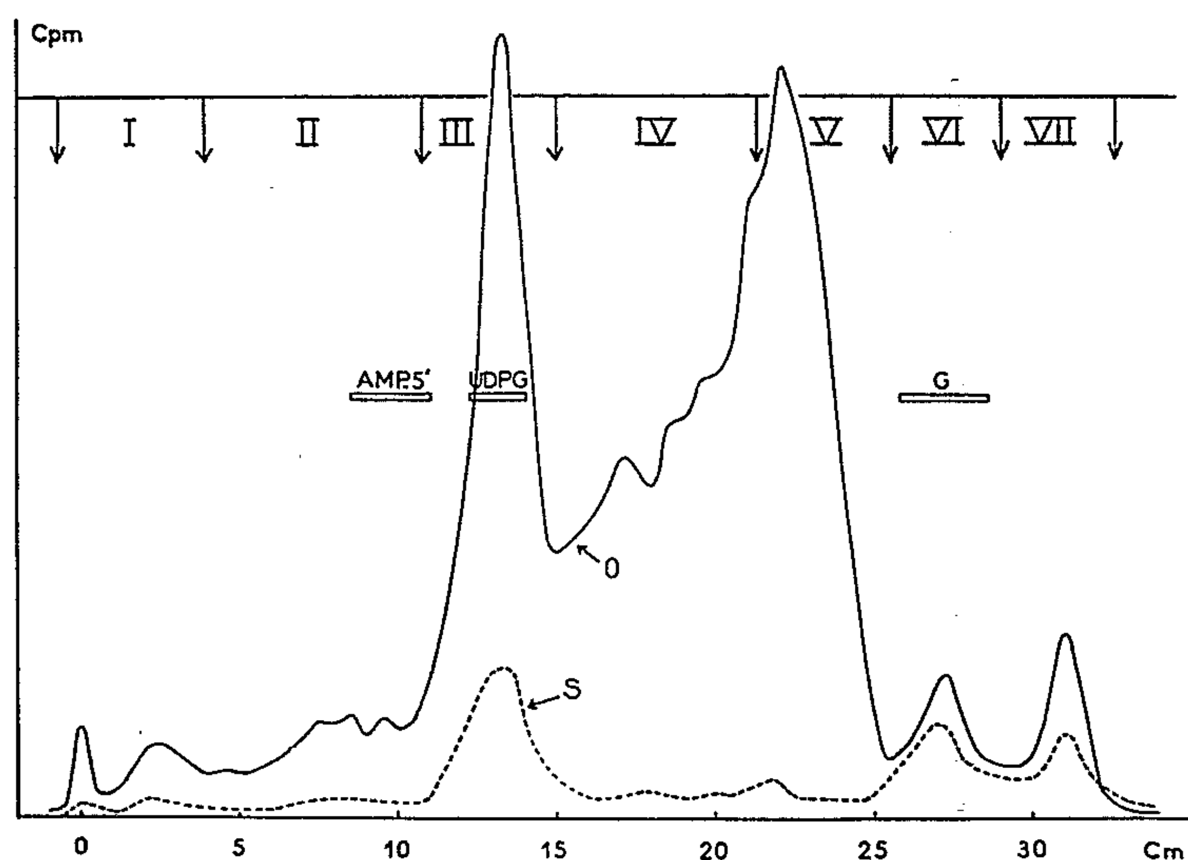


Fig. 1. — Radioactivités, mesurées en fonction de la distance à la ligne de départ sur deux chromatogrammes d'extraits perchloriques de racines O ou S, après adsorption sur charbon et élution des extraits; positions des témoins : AMP-5′, UDPG, G = glucose; solvant : *voir* le texte.

Après élution et hydrolyse acide totale de ces fractions ainsi purifiées, la seule tache radioactive obtenue par chromatographie des hydrolysats a été identifiée au glucose. L'hydrolyse ménagée de ces fractions, 12 mn dans l'acide chlorhydrique N/2, donne les résultats de la figure 2 : la tache G cochromatographie avec le glucose, l'hydrolyse partielle des fractions I et II, mélangées dans l'expérience de la figure 2, donne une série principale de taches A, B, C, D, etc.; celle de la fraction IV donne la même série à laquelle s'ajoute une autre série intermédiaire de taches plus faibles, très peu apparentes dans les hydrolysats des fractions I et II. Par hydrolyse acide partielle et rechromatographie, B donne A et G, C donne B, A et G, etc.

Tous ces éléments permettent d'affirmer que les fractions I, II et IV doivent l'essentiel de leur radioactivité à un ou plusieurs polyosides hydrolysables en oligoglucannes. Il semble bien que les fractions I et II correspondent à des chaînes glucidiques de même structure et peut-être de degré de polymérisation différent : en effet la représentation graphique

de la position des taches A, B, C, D, E, etc., suivant la règle de French et Wild ([5]) donne une relation linéaire entre $\log R_F/(1 - R_F)$ et N, en supposant, comme nous l'avons ensuite démontré que A est un dioside où le degré de polymérisation $N = 2$ et que les taches B, C, D, etc., correspondent respectivement à un di, tri, tétraholoside. La tache A a été identifiée au sophorose (*o*-glucopyranosyl β_{1-2}-glucopyranose) par les expériences suivantes : *a.* l'hydrolyse acide de A ne donne que du glucose; *b.* l'hydrolyse enzymatique de A par la β-glucosidase d'amandes hydrolyse totalement la substance en glucose; les α-glucosidases sont inactives;

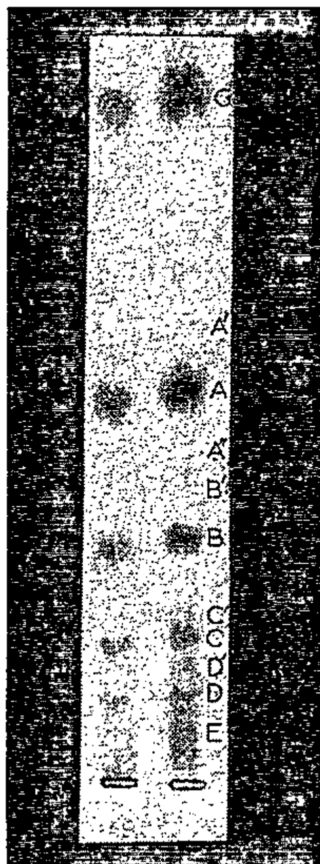


Fig. 2.

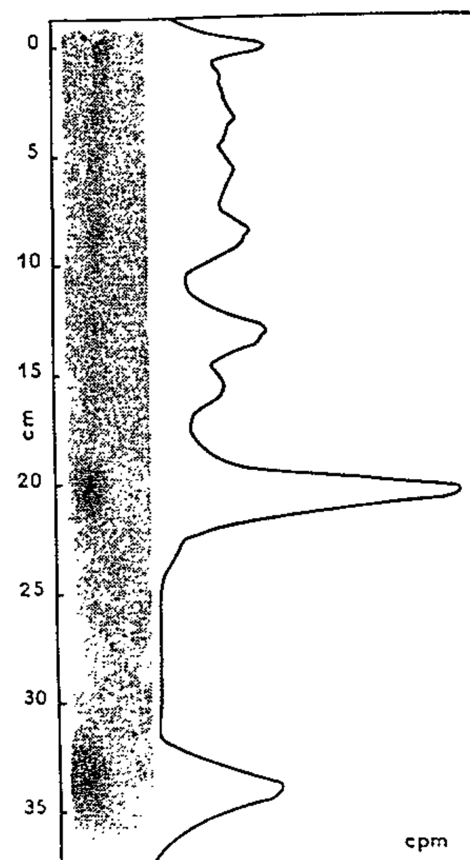


Fig. 3.

Fig. 2. — Radiochromatogrammes des produits d'hydrolyse acide partielle des fractions : *à gauche*, fractions I + II; *à droite*, fraction IV; solvant : N-butanol, acide acétique, eau (4-1-2); le front est légèrement oblique : *cf.* taches de glucose : G.

Fig. 3. — Cochromatographie du produit d'hydrolyse ménagée d'une sophoranne d'origine bactérienne en mélange avec la fraction IV; *à droite*, enregistrement de la radioactivité en abscisses, le long de la bande du chromatogramme de gauche révélé par la benzidine acide; solvant : N-propanol, acétate d'éthyle, eau (7-1-2).

c. La tache A cochromatographie dans plusieurs solvants avec du sophorose témoin, l'ionophorèse sur tampon borate donne le même résultat; *d.* la substance A cristallise avec le sophorose témoin; *e.* le produit de réduction de A par le borohydrure de sodium donne, après hydrolyse ménagée et ionophorèse sur borate, trois taches de M_G correspondant respectivement au sophoritol, au glucitol et au glucose. Le glucitol et le glucose contiennent la même quantité de radioactivité : la tache A provient donc d'une glucanne homogène, uniformément marquée.

La glucanne des fractions I et II ne donnant qu'une série de taches, elle doit être considérée comme une sophoranne linéaire ou très peu

branchée; dans la fraction IV, l'existence de taches secondaires A′, A″, B′, C′, etc., qu'on retrouve par hydrolyse ménagée des taches peu mobiles du même hydrolysat partiel de IV, permet de supposer l'existence de branches sur la structure desquelles nous sommes encore mal renseignés. Nous avons finalement identifié cette fraction IV par hydrolyse partielle et cochromatographie (*fig.* 3) avec une sophoranne de *Rhizobium* (6) dont M. Dedonder nous a fourni un échantillon. Cette sophoranne bactérienne contient des branches β_{1-3} et β_{1-6}; il est vraisemblable que la glucanne du Blé contient les mêmes structures.

Il faut noter que les moyens ordinaires d'analyse nous manquent pour confirmer cette structure, la masse totale de glucanne obtenue ne dépassant pas 0,5 mg et la substance ne s'accumulant pas (7).

Nous pouvons cependant conclure que les racines de Blé forment, mais seulement après incubation sans glucides telle que nous l'avons définie, un polyoside dont la chaîne est formée d'unités (*o*-glucopyranosyl β_{1-2}-glucopyranosyl-). Un tel polyoside, déjà décrit chez diverses bactéries [*voir* (6)] n'était pas connu chez les plantes supérieures.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) *T. sativum* L. var. Florence Aurore.

(2) C. Margerie et C. Péaud-Lenoël, *Biochim. Biophys. Acta*, 47, 1961, p. 275.

(3) C. Péaud-Lenoël, C. de Gournay-Margerie et B. Lejeune, *Ann. Nutri. Alim.*, 17, 1963, p. B 305.

(4) A. C. Paladini et L. F. Leloir, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 426.

(5) D. French et G. M. Wild, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2612.

(6) R. A. Dedonder et W. Z. Hassid, *Biochim. Biophys. Acta*, 90, 1964, p. 239.

(7) C. Péaud-Lenoël et M. Axelos, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Photosynthèse, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

HISTOCHIMIE. — *Sur la présence de groupes —SH et —S—S— dans la sécrétion de la glande nidamentaire chez* Scyliorhinus canicula *L.* Note (*) de M. **Jean Vovelle**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Concurremment à des radicaux aromatiques responsables d'un « tannage quinonique », et en accord avec les données de Fauré-Fremiet, Filhol et Garrault, la sécrétion protéique élaborée par la glande nidamentaire de *Scyliorhinus canicula* L. présente des groupes —SH et —S—S— détectables par diverses réactions histochimiques.

Les travaux récents de Brown (1955) ([1]), Threadgold (1957) ([2]), et Krishnan (1959) ([3]) sur la glande nidamentaire qui sécrète la capsule de l'œuf des Sélaciens concourent à reconnaître dans la matière élaborée une protéine associée à des composés phénoliques et à une phénolase, le « tannage quinonique » qui en résulte correspondant à la formation d'une « sclérotine » au sens de Pryor. Ces conclusions ne tiennent pas compte des résultats de Fauré-Fremiet et coll. (1937-1939) ([4]), suivant lesquels la substance constituant la capsule serait une « kératine sécrétée » d'un genre particulier, élaborée sous forme de grains de prokératine dans la partie inférieure de la glande nidamentaire. Si les auteurs récents, Threadgold en particulier, ont établi leur diagnostic sur de nombreux tests histochimiques des protéines et des composés phénoliques, ils n'ont pas repris l'examen de l'identification de Fauré-Fremiet, dont les bases biochimiques sont irréfutables, mais dont les quelques confirmations histochimiques, mettant en jeu le caractère réducteur des composés recherchés, peuvent utilement être complétées et discutées par des techniques plus modernes de principe différent.

J'ai repris l'étude du problème à propos de la glande nidamentaire de *Scyliorhinus canicula* L.

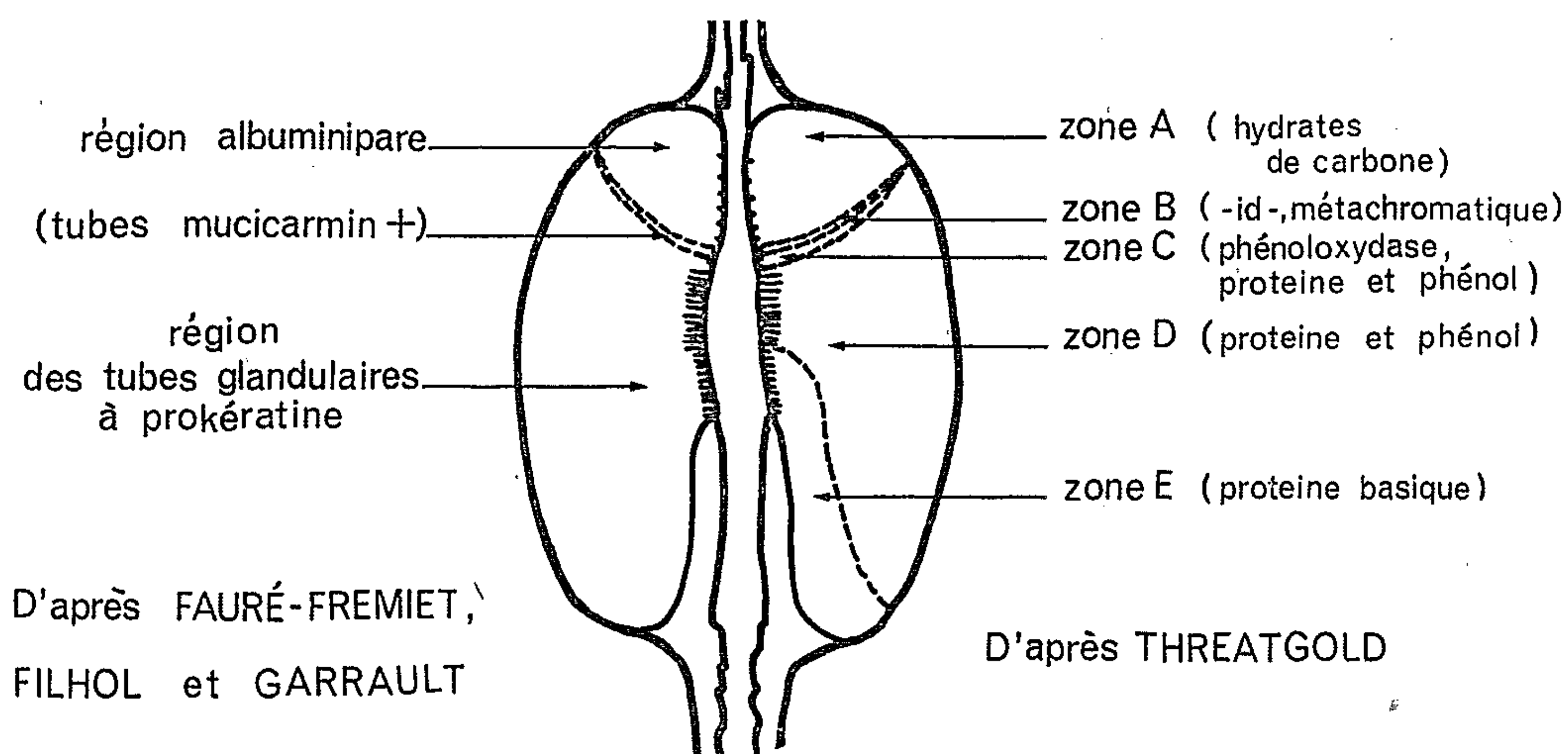
Dans un premier temps, j'ai confirmé le diagnostic de Brown, Threadgold et Krishnan en identifiant les composés phénoliques dans la glande nidamentaire, par une réaction qu'aucun d'entre eux n'a mentionnée, l'Azo-réaction à pH alcalin. Sur des coupes de glande nidamentaire (coupes à la congélation de pièces, fixées 24 h au formol, ou coupes au cryostat de pièces fraîches), on a fait réagir, soit le « Fast red salt B » à pH 7,4, soit le « Fast blue salt B » ou le « Fast black salt K » à pH 9 (produits Dajac). Deux points se révèlent, pour le matériel étudié, particulièrement impératifs : l'alcalinité du milieu et la brièveté de la fixation préalable. Dans les conditions les plus favorables, notamment sur coupe au cryostat, la réaction est positive sur toute la glande « coquillière » à l'exclusion de la glande « albumineuse ». Dans le détail, et suivant les distinctions topographiques de Threadgold, la coloration est très vive au niveau de la zone C, vive au niveau de la zone E, et nette au niveau de la zone D (*fig.*).

J'ai pratiqué les techniques de détection des groupements —SH et —S—S— sur coupes à la paraffine de pièces fixées au formol, doit :

— La technique de Schmorl, au ferricyanure de potassium, qui fait appel au pouvoir réducteur des groupes —SH, donne un résultat très positif sur les zones D et E, et plus discret sur la zone C. Les grains de sécrétion se colorent en bleu principalement dans une région moyenne des cellules élaboratrices.

— La technique au « Red Sulfhydril Reagent » qui révèle les groupements —SH par formation de mercaptides, donne un résultat positif au niveau des zones D et E, et plus pâle au niveau de la zone C.

— La technique au DDD qui révèle les groupements —SH par esthérification du radical thiol, et met en œuvre un diazocouplage terminal



Topographie de la glande nidamentaire de *Scyliorhinus*, en coupe longitudinale, et son interprétation, d'après les auteurs cités.

pour lequel j'ai utilisé le « Fast blue salt B » à pH 7,4. Par précaution j'ai traité une lame directement par le sel de diazonium : les conditions de fixation et de pH sont telles que la réaction est entièrement négative, sauf une légère teinte brune au niveau des zones C et E. La réaction elle-même confère une teinte bleue à la zone D, les zones C et E, moins réagissantes, prenant une teinte plus jaune. Comme contrôle, j'ai pratiqué la réaction au DDD sur une lame préalablement traitée par l'éthylmaléimide, qui bloque les groupes —SH : la réponse est entièrement négative, à part la teinte brune au niveau des zones C et E, évidemment due à des composés aromatiques résistants. Si, par contre, avant la réaction au DDD on traite la lame par le thioglycérol, réducteur qui transforme les groupes —S—S— en —SH, la réponse au niveau de la zone D est beaucoup plus nette que sans réduction, et la couleur bleue obtenue très vive.

Parmi les réactions faisant appel à l'oxydation des groupements —S—S—, la réaction au bleu Alcian après oxydation performique, donne des résultats plus discrets : seule une partie des grains de sécrétion, situés dans une région moyenne des cellules sécrétrices, se colore en bleu, les autres restant chromophobes. Les localisations observées rappellent les images fournies pour la technique de Schmorl, et les descriptions de Filhol et Garrault ([5]).

En tous cas, la réponse positive et brillante des deux techniques les plus spécifiques : au RSR et au DDD, confirmée par les réactions annexes et les tests de blocage, affirme la présence de groupements —SH dans la sécrétion protéique de la partie coquillière de la glande, en particulière abondance au niveau de la zone D. Le succès accru de la réaction au DDD après réduction au thioglycérol, suggère également la présence de groupements —S—S—. Cette prospection confirme donc les conclusions de Fauré-Fremiet, Filhol, Garrault et Baudouy ([6]) sans d'ailleurs infirmer celles de Brown et Threadgold. Si l'on se rappelle que l'existence de protéines sulfhydrilées, concurremment aux protéines stabilisées par « tannage quinonique » est connue, par exemple, dans les téguments de quelques Invertébrés (*Limulus*, *Ascaris*) on est amené à nuancer une conception trop exclusive de leur répartition dans le règne animal (kératine chez les Vertébrés, sclérotine chez les Invertébrés pour Brown et Dennell), et il serait intéressant, comme l'ont déjà tenté Burton et Stoves ([7]) de préciser les possibilités et les modalités chimiques de leur association.

(*) Séance du 24 mai 1965.
([1]) *Quart. J. Micr. Sc.*, 96, n° 4, 1955, p. 483-488.
([2]) *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 159-166.
([3]) *Biol. Bull. Woods Hole*, 117, 1959, p. 298-307.
([4]) *Arch. Anat. Micr.*, 34, 1938, p. 23-51.
([5]) *Arch. Anat. Micr.*, 34, 1938, p. 104-145.
([6]) *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1008.
([7]) *Nature*, Grande-Bretagne, 165, 1950, p. 4197.

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées de la Faculté des Sciences, Paris* et *Station Biologique de Roscoff.*)

MICROBIOLOGIE. — *Étude des propriétés inductrices de certaines colicines.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les colicines E 2 et P sont capables d'induire la propriété lysogène ou colicinogène de certaines bactéries. Comme tous les procédés inducteurs qu'ils soient physiques ou chimiques, ces deux colicines provoquent l'arrêt de la synthèse du DNA bactérien.

La colicine E 2 ([1]) et la mégacine C ([2]) peuvent induire respectivement la propriété lysogène d'*Escherichia coli* K 12 (λ) et de *Bacillus megaterium* n° 899. Ces données nous ont incités à rechercher pour d'autres entérobactériocines leur pouvoir inducteur éventuel de la propriété lysogène et colicinogène. Pour cette étude, nous nous sommes adressés à huit colicines types : B, D, E 1, E 2, K, L, N et P et à deux marcescines : l'une, très voisine de la colicine E 1, est produite par *Serratia marcescens* n° 38, l'autre, qui se rapproche des colicines du groupe E est synthétisée par *Serratia marcescens* HY. Toutes les préparations mères de ces antibiotiques exerçaient une inhibition totale à la dilution de 10^{-2} et une inhibition partielle à la dilution de 10^{-3} lorsqu'on les titrait sur plaque de gélose nutritive dans nos conditions standard.

1. Recherche de l'induction de la propriété lysogène d'E. coli K 12 (λ) par ces entérobactériocines. — *Technique.* — A 4 ml de la culture parvenue au début de la phase exponentielle de croissance, on ajoutait 0,5 ml de la bactériocine pure ou diluée. Après 5, 10, 15 ou 20 mm de contact, on arrêtait l'action de l'antibiotique en le détruisant par l'addition de 0,5 ml d'une solution de trypsine (concentration finale de 1 mg/ml). La culture ainsi traitée était diluée à 10^{-1}, puis agitée à 37°C pendant 2 h 30 mn : 1 ml servait alors à déterminer le nombre de centres infectieux; le reste de la culture après centrifugation et stérilisation du liquide surnageant par la streptomycine servait au titrage du phage λ.

Résultats. — Parmi les 10 entérobactériocines précitées, seules les colicines E 2 et P sont douées de propriété inductrice; cette induction est bien due à l'action des particules des colicines car elle ne se produit pas lorsqu'on emploie des cultures d'*E. coli* K 12 (λ) qui résistent aux colicines E 2 et P. Les conditions qui permettent d'obtenir une induction maximale sont différentes pour la colicine E 2 et la colicine P : *a.* pour la colicine E 2, on peut employer une concentration élevée de cette colicine (pure ou diluée à $10^{-1}/2$ soit une dilution finale de 10^{-1} ou $10^{-2}/2$) qu'on laisse agir sur les bactéries pendant un temps relativement court : 15 ou 20 mn (le temps maximal de réanimation par la trypsine [([3]), ([4])] est, en effet, de 45 mn environ pour la colicine E 2 alors qu'il n'est que de 20 mn pour la colicine P); *b.* pour la colicine P, au contraire, on doit l'employer à une

concentration très faible (dilution de 10^{-1} ou 10^{-2}, soit 1 à 10 unités létales environ par bactérie; dilution finale de 10^{-2} ou 10^{-3}) et la laisser agir sur les bactéries pendant un temps relativement très long (15 mn). Dans les conditions optimales d'induction, le titre du phage λ est augmenté de 1000 fois environ par rapport à celui de la culture témoin non traitée par les colicines E 2 ou P; il en est de même pour le nombre des centres infectieux.

2. Recherche de l'induction de la propriété colicinogène par les entérobactériocines. — Pour mener à bien cette étude, il fallait trouver un moyen d'inhiber l'action des colicines inductrices sans détruire les colicines éventuellement induites. La trypsine étant très active sur toutes les colicines, cette enzyme ne pouvait donc pas être employée dans ces expériences. Comme la propriété lysogène d'*E. coli* K 12 (λ) avait pu être induite par les colicines E 2 ou P en employant, non plus la trypsine, mais les sérums neutralisant ces deux colicines (ce qui démontre que la trypsine n'intervient pas directement dans l'induction), nous avons entrepris la recherche de l'induction des propriétés colicinogènes par les huit colicines et les deux marcescines précitées à l'aide des sérums neutralisant spécifiquement ces bactériocines. Pour cette étude, nous avons employé trois souches d'*E. coli* K 12 (CL 136, CL 137 et TR 7) qui élaborent respectivement les colicines E 1, E 2 et K et sont inductibles par le rayonnement ultraviolet. La technique que nous avons adoptée est identique à celle qui a été décrite pour l'induction d'*E. coli* K 12 (λ) mais en substituant à la trypsine 0,5 ml de sérum anticolicine E 2 ou P.

Parmi les 10 entérobactériocines que nous avons employées, seules les colicines E 2 et P possédaient des propriétés inductrices pour la propriété colicinogène des souches précitées. Cette induction est bien due à l'action des colicines E 2 et P : en effet, elle ne se produit pas lorsqu'on emploie des souches colicinogènes résistantes à ces deux colicines ou du sérum de lapin non immunisé pour réaliser nos expériences. Pour obtenir une induction efficace des souches CL 136, CL 137 et TR 7 à l'aide de la colicine E 2, il suffit de laisser cette colicine *non diluée* pendant 5 mn au contact des cultures microbiennes. Dans ces conditions, le titre des diverses colicines est égal à celui qui est obtenu en administrant une dose convenable de rayons ultraviolets à ces cultures (augmentation du titre de 10 à 20 fois par rapport à une culture témoin non traitée par la colicine inductrice). Au contraire, pour provoquer une induction importante des cultures précitées à l'aide de la colicine P, il convient de *diluer* la préparation mère de cette colicine et de laisser cet antibiotique agir sur les bactéries pendant une durée variable selon la souche colicinogène à l'étude : *a.* pour la souche CL 136, le rendement maximal de la colicine E 1 est obtenu en diluant la préparation mère de la colicine P à 10^{-1} (dilution finale de 10^{-2}) et en laissant les bactéries au contact de cette colicine

pendant 5 à 10 mn. Lorsque la neutralisation de la colicine P par le sérum spécifique est réalisée à la 15e ou à la 20e minute, le titre de la colicine E 1 diminue très fortement; *b.* pour la souche CL 137, le rendement maximal de la colicine E 2 est obtenu en diluant la préparation mère de la colicine P à 10^{-2} (dilution finale de 10^{-3}) et en la laissant agir sur les bactéries pendant 10 mn. Lorsque la colicine P est employée pure ou seulement diluée à 10^{-1}, l'induction est faible; lorsque cette colicine, employée à la dilution de 10^{-2} agit pendant 15 ou 20 mn sur les bactéries, le titre de la colicine E 2 baisse légèrement; *c.* pour la culture TR 7, le rendement maximal de la colicine K est obtenu en employant une dilution à 10^{-1} de la colicine P et en laissant agir cette colicine sur les bactéries pendant 10 mn. Les conditions optimales de l'induction des trois souches colicinogènes diffèrent donc selon le type de la colicine inductrice; elles diffèrent aussi quelque peu pour la colicine P, selon la nature du facteur colicinogène porté par *E. coli* K 12.

Pour toutes les souches, le rendement maximal de leur bactériocine après induction par la colicine E 2 ou P est égal ou supérieur à celui qui est obtenu par les autres agents inducteurs, notamment les rayons ultraviolets.

Rôle du sérum anticolicine. — La bactérie qui a fixé une ou plusieurs unités létales de colicine E 2 ou P peut survivre si on la traite par la trypsine avant la 40e minute (colicine E 2) où la 20e minute (colicine P) (ce nombre de minutes définit ce que nous appelons la *durée maximale de réanimation*). Au contraire, la même bactérie traitée en temps opportun par une forte concentration de sérum anticolicine E 2 (ou P) n'échappe pas à l'action létale de la colicine qu'elle a fixée. De ces faits il ressort que la trypsine détruit probablement toute la colicine fixée sur la bactérie alors que les sérums anticolicine y laissent une fraction active qui ne permet pas la survie de la bactérie. Comme les sérums anticolicine E 2 ou P peuvent remplacer la trypsine dans les expériences d'induction de la propriété lysogène ou colicinogène, il n'est donc pas nécessaire d'inactiver complètement les colicines E et P fixées sur les bactéries mais il suffit d'en neutraliser l'excès pour réaliser l'induction.

Induction par la colicine P *et durée maximale de réanimation.* — La synthèse du phage λ et des colicines est-elle possible en laissant la colicine P agir sur les bactéries pendant plus de 20 mn, temps maximal de réanimation correspondant à la colicine P ? Des expériences préliminaires nous ont montré que la production des colicines E 2 et K par une fraction importante de la population microbienne est possible lorsqu'on ne neutralise la colicine P qu'après 1 h de contact avec les bactéries; d'autre part, la synthèse du phage λ qui est maximale lorsque les bactéries restent 15 à 20 mn en contact avec la colicine P (employée à la dilution de 10^{-1}) peut se produire encore pour une petite fraction des bactéries

après 240 mn de contact avec la colicine. Tant que la colicine agit sur les bactéries, la multiplication du phage est inhibée; la colicine P ne provoque que le déclenchement de l'induction lysogénique; la synthèse du phage commence dès que la colicine est inactivée par la trypsine et n'exerce donc plus sa contrainte sur les bactéries; elle dure environ 90 mn, temps de latence du phage λ. Si l'on choisit comme critère de survie des bactéries leur aptitude à produire le phage λ, il ressort des faits précédents que toutes les bactéries soumises à l'action de la colicine P (10 unités létales par bactérie) ne meurent pas approximativement en même temps : après avoir fixé la colicine, leur mort survient à un moment qui se situe selon les bactéries, entre la 110e minute (20 mn de contact avec la colicine + 90 mn, temps de latence du phage λ) et au minimum la 330e minute (240 + 90 mn) par suite d'une lésion irréversible qui se produit à la 20e minute environ.

Mode d'action de la colicine P. — La colicine P employée à la dilution inductrice de 10^{-1} (soit 10 unités létales par bactérie environ) provoque, dans les bactéries soumises à son action, des modifications analogues à celles qui ont été rapportées pour la colicine E 2 [(4), (5)] : 1° arrêt de la synthèse du DNA et de la β-galactosidase; 2° persistance de la sensibilité à cette colicine des bactéries dont la synthèse protéinique est bloquée par le succinate de chloramphénicol (de 100 à 500 μ/ml); 3° perte de la sensibilité à cette colicine des bactéries inhibées par le 2.4-dinitrophénol ($3 : 10^{-3}$ M). Mais la colicine P ne semble pas dégrader le DNA microbien comme la colicine E 2; en outre, son effet létal est plus brutal que celui de la colicine E 2 comme l'indiquent leur durée maximale respective de réanimation et la nécessité de diluer la colicine P pour pouvoir mettre en évidence ses propriétés inductrices. Bien que le support biochimique de l'action létale de ces deux colicines ne puisse encore être précisée, il est possible toutefois d'entrevoir la raison de leur pouvoir inducteur : en effet, comme les divers procédés physiques et chimiques qui permettent d'induire la propriété lysogène ou colicinogène, les colicines E 2 et P provoquent l'arrêt de la synthèse du DNA bactérien; il est probable que c'est à cette modification biochimique que ces colicines doivent leurs propriétés inductrices.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) H. Endo, T. Kamiya et M. Ishizawa, *Bioch. Biohys. Res. Comm.*, 11, 1963, p. 477.
(2) I. B. Holland, *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, 13, 1963, p. 246.
(3) M. Nomura et Nakamura, *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, 7, 1962, p. 306.
(4) B. C. Reynolds et P. R. Reeves, *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, 11, 1963, p. 140.
(5) M. Nomura, *Cold Spring Harbor Symp. Quant Biol.*, 28, 1963, p. 315.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages,
25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

BIOCHIMIE MICROBIENNE. — *Biosynthèse* in vitro *de la vitamine* B_{12} *et autres cobalamines par des souches de bactéries isolées du tube digestif du Rat.* Note (*) de MM. **Pierre Raibaud**, **Richard Valencia**, Mlle **Anne B. Dickinson** et M. **Hàn N'Guyen Công**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les résultats de 86 dosages de cyanocobalamine et analogues dans 74 cultures de bactéries et levure isolées du tube digestif de rats montrent que les souches d'anaérobies stricts (*Veillonella* en particulier) sont celles qui synthétisent la plus forte quantité de ces facteurs. Selon les genres, la synthèse porte surtout sur la vitamine B_{12}, ou sur les cobalamines analogues, ou encore sur l'ensemble des cobalamines y compris la cyanocobalamine.

La biosynthèse de vitamine B_{12} par la microflore du tube digestif a été pressentie avant même la découverte de cette vitamine en 1948 : en effet, Rubin et coll. trouvaient en 1946 un facteur de croissance pour les poulets dans les fèces de Poule ([1]), puis dans les fèces de Vache ([2]). L'identification de ce facteur de croissance avec la vitamine B_{12} a été faite par Lillie et coll. ([3]). Depuis, la biosynthèse de cette vitamine et de ses analogues a été démontrée dans le tube digestif ou les fèces de l'Homme ([4]), du Rat ([5]), du Mouton ([6]), du Porc ([7]). Des revues concernant cette biosynthèse ont été faites par Ford et coll. ([8]), Coates et coll. ([9]), Kon et Porter ([10]) et Mickelsen ([11]). Cependant peu d'auteurs se sont attachés à déterminer le rôle, dans la synthèse des cobalamines, des différentes espèces microbiennes qui constituent la microflore du tube digestif. Des études restreintes ou imprécises ont porté sur des bactéries aérobies et des champignons isolés des fèces de Poulet ([12]), de Lapin ([13]) et de divers animaux ([14]). Dryden et coll. ([15]), les premiers, ont montré que des bactéries anaérobies strictes du rumen de Vache : *Selenomonas ruminantium*, *Peptostreptococcus elsdenii* et certains anaérobies stricts non identifiés synthétisaient *in vitro* la vitamine B_{12} et ses analogues. Au cours d'une étude approfondie de la microflore du tube digestif chez le Rat, nous avons entrepris de déterminer le rôle de bactéries appartenant à différents genres dans la synthèse de la cyanocobalamine et de ses analogues.

Isolement et cultures des souches microbiennes. — Les souches (bactéries et une levure) utilisées dans nos essais ont été isolées et classées en divers genres selon les techniques en cours de publication ([16]). Toutes ces souches ont été cultivées dans le même bouillon : il s'agit du milieu L.A.P.T., précédemment décrit ([17]) dont le pH est ajusté à 6,5 au lieu de 7,5 et auquel on ajoute 10 ‰ de glucose et 1 ‰ de « Tween 80 » après la filtration; 20 ml de ce milieu sont ensemencés à 2 % avec des cultures de 18-24 h et incubés 14 h à 37°C. Dans le cas des bactéries anaérobies strictes, le milieu est régénéré 20 mn au bain-marie bouillant, refroidi aussitôt, ensemencé puis recouvert d'un bouchon de gélose.

Extraction et dosage des cobalamines. — Les cultures sont autoclavées 30 mn à 120°C après addition de cyanure de potassium (à raison de 1 mg par microgramme présumé de cobalamines) et du tampon de Michaelis à l'acide acétique-acétate pour amener le pH à 4,6. Les extraits sont éventuellement dilués avant dosage pour obtenir une concentration en cobalamines comprise entre 0,2 et 4 mμg/ml. Ont été dosées la cyanocobalamine avec *Ochromonas malhamensis* selon la méthode de Ford modifiée [([18]), ([19])], et l'ensemble des cobalamines avec *Escherichia coli*, souche 113-3, suivant la technique de Calet et Rerat ([20]).

TABLEAU I.

Genre (*).	Nombre de souches.	Nombre de dosages.	Valeurs extrêmes, des pourcentages de variation, après culture, de la teneur du milieu en cobalamines.		vitamine B_{12}.	
Veillonella	7	11	+116	+1370	+ 89	+712
Welchia	1	2	+191	+ 507	+112	+407
Clostridium	3	3	+ 90	+ 178	+ 37	+133
	1	1	+ 52		0	
	3	3	— 9	+ 8	— 7	+ 20
	2	2	+521	+ 526	— 73	— 78
Corynebacterium (espèce anaérobie stricte)	1	1	+252		+100	
Endosporus	3	3	+138	+ 200	+ 50	+ 87
	1	2	+ 6	+ 18	0	+ 50
Ristella	3	3	+275	+ 508	0	+ 23
	1	1	+494		+100	
Streptococcus : espèces anaérobies strictes (*Peptostreptococcus*)	4	6	— 12	+ 18	+ 33	+162
	2	2	— 20	+ 6	+ 11	+ 20
	1	1	+200		— 17	
	1	1	+ 64		+ 75	
espèces anaérobies facultatives	3	5	— 12	+ 3	+ 10	+ 65
Eubacterium	7	7	— 3	+ 17	+ 33	+115
Ramibacterium	1	1	— 2		+ 50	
Bifidobacterium	7	7	— 21	+ 18	+ 10	+ 40
	1	1	+ 23		+167	
Catenabacterium	1	2	+ 2	+ 14	— 8	0
Escherichia	4	5	— 23	+ 9	+ 20	+ 55
	1	1	— 36		— 20	
Actinobacillus	3	3	— 2	+ 2	0	+ 60
Proteus	2	2	— 23	— 24	+ 80	
Klebsiella	2	2	— 14	— 18	+ 10	+ 20
Fusocillus	1	1	— 13		+ 50	
Acuformis	1	1	+ 3		+ 50	
Lactobacillus	4	4	— 9	+ 11	+ 40	+ 60
Staphylococcus	1	1	+ 2		+ 72	
Levure	1	1	+ 22		+ 37	

(*) La terminologie utilisée est celle de A. R. Prévot.

Résultats expérimentaux. — Ils figurent dans le tableau I. On constate que les bactéries qui synthétisent en quantité importante, soit la vitamine B_{12}, soit ses analogues, ou les deux, appartiennent toutes à des genres ou sous-genre anaérobies stricts : les souches du genre *Veillonella* synthétisent 6 à 30 mμg de cobalamines et 1 à 4 mμg de vitamine B_{12} par millilitre d'un milieu qui n'est pas spécialement étudié pour obtenir une production maximale de ces vitamines; elles se comportent toutes de façon semblable. Deux souches de *Veillonella* (2782 et Te 3) de la collection de l'Institut Pasteur donnent le même résultat. Des souches appartenant aux genres *Welchia*, *Clostridium*, *Endosporus*, *Corynebacterium* synthétisent en moindre quantité vitamine B_{12} et cobalamines. D'autres souches, du genre *Ristella*, synthétisent surtout les cobalamines autres que la vitamine B_{12}; par contre, des souches du sous-genre *Peptostreptococcus* et du genre *Eubacterium* synthétisent surtout la cyanocobalamine ou peut-être l'élaborent à partir d'autres analogues; enfin, certaines souches de *Clostridium* semblent faire la transformation inverse. Pour les autres souches de bactéries et de levure, le pouvoir de synthèse est nul ou très faible.

Notons aussi que différentes cultures d'une même souche peuvent avoir des concentrations assez différentes en cobalamines après incubation (tableau I). L'influence des conditions de culture, bien que standardisées, est donc importante.

Le temps d'incubation choisi pour les cultures ne permet pas d'étudier *in vitro* la dégradation bactérienne des cobalamines; il n'est donc pas surprenant qu'aucune des souches étudiées ne diminue d'une façon notable la teneur en cobalamines du milieu de culture.

Les cobalamines synthétisées sont-elles ou non retenues par les cellules bactériennes? Pour élucider ce point, nous avons dosé après centrifugation les cobalamines dans le surnageant et le culot de cultures de *Veillonella*, *Peptostreptococcus* et *Lactobacillus*. Nous avons constaté que les corps bactériens retiennent une part importante de ces vitamines : on trouve 3 à 10 fois plus de cobalamines et 5 à 15 fois plus de vitamine B_{12} dans le culot bactérien que dans le même volume de surnageant, qu'il s'agisse de souches productrices ou non. Ces résultats confirment ceux de Donaldson et coll. ([21]) qui ont montré une fixation de radio-cyanocobalamine sur les cellules de *Proteus*, *Escherichia* et *Pseudomonas* isolés du contenu de diverticules intestinaux de rats. On peut donc penser que *in vivo* la quantité de vitamine B_{12} disponible pour l'hôte ne représente qu'une faible proportion de la quantité de vitamine B_{12} synthétisée par les bactéries. Des essais en cours avec des rats monocontaminés élevés aseptiquement et carencés en vitamine B_{12} nous permettront d'étudier ce problème.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. Rubin, H. R. Bird et I. Rothchild, *Poultry Sc.*, 25, 1946, p. 256-258.
(2) M. Rubin et H. R. Bird, *Poultry Sc.*, 26, 1947, p. 439-441.
(3) R. J. Lillie, C. A. Denton et H. R. Bird, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 1477-1478.

([4]) S. T. E. Callender, B. J. Mallett, G. H. Spray et G. E. Shan, *Lancet*, 257, 1949, p. 57.

([5]) R. L. Davis et B. F. Chow, *Proc. Soc. Expt. Biol. Med.*, 77, 1951, p. 218-221.

([6]) P. H. Abelson et H. H. Darby, *Science*, 110, 1949, p. 566.

([7]) D. V. Catron, D. Richardson, L. A. Underkofler, H. M. Maddock et W. C. Friedland, *J. Nutr.*, 47, 1952, p. 461-468.

([8]) J. E. Ford, E. S. Holdsworth, S. K. Kon et J. W. G. Porter, *Nature*, 171, 1953, p. 150-151.

([9]) M. E. Coates, J. E. Ford, G. F. Harrison, S. K. Kon et J. W. G. Porter, *Brit. J. Nutrition*, 7, 1953, p. 319-326.

([10]) S. K. Kon et J. W. G. Porter, *Vitam. Horm.*, 12, 1954, p. 53-68.

([11]) O. Mickelsen, *Vitam. Horm.*, 14, 1956, p. 1-95.

([12]) E. R. Halbrook, F. Cords, A. R. Winter et T. S. Sutton, *J. Nutr.*, 41, 1950, p. 555-563.

([13]) E. Kaleja, *Latvijas P. S. R. Zinatnu Akad. Vestis*, 7, 1957, p. 89-91.

([14]) A. Biestek, J. Bogucka, H. Gajcy et H. Kakol, *Acta Physiol. Polon.*, 10, 1959, p. 115-123.

([15]) L. P. Dryden, A. M. Hartman, M. P. Bryant, I. M. Robinson et L. A. Moore, *Nature*, 195, 1962, p. 201-202.

([16]) P. Raibaud, A. B. Dickinson, E. Sacquet et G. Mocquot, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

([17]) P. Raibaud, M. Caulet, J. V. Galpin et G. Mocquot, *J. appl. Bact.*, 24, 1961, p. 285-306.

([18]) J. E. Ford, *Brit. J. Nutrition*, 7, 1953, p. 299-306.

([19]) H. N'Guyen Gong et R. Valencia, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 46, 1964, p. 751-754.

([20]) C. Calet et A. Rerat, *Ann. Zootech.*, 3, 1954, p. 247-270.

([21]) R. M. Donaldson Jr., H. Corrigan et G. Natsios, *Gastroenterology*, 43, 1962, p. 282-290.

(*Station Centrale de Recherches laitières et de Technologie des Produits animaux du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise* et *Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

VIROLOGIE. — *Mise en évidence de virions dans des drosophiles infectées par le virus héréditaire σ.* Note (*) de MM. **André Berkaloff, Jean-Claude Bregliano** et Mme **Annie Ohanessian**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des virions correspondant probablement au virus σ ont été observés dans des drosophiles infectées par ce virus. Étant donné la structure des virions, on peut admettre qu'il fait partie du groupe défini par le virus de la rage.

1. Introduction. — Les virions du virus héréditaire responsable de la sensibilité au gaz carbonique de la Drosophile [(1), (2)] n'ont pu, jusqu'à présent, être identifiés morphologiquement. On ne possédait, par ailleurs, aucun élément permettant de classer avec certitude ce virus par rapport aux autres virus connus.

Des travaux récents ont montré que dans la Drosophile femelle stabilisée, les cellules folliculaires de certains cystes ovariens sont, parmi les cellules de l'insecte, celles qui sont de beaucoup les plus riches en unités infectieuses (3). On pouvait donc envisager la mise en évidence des virions au microscope électronique.

Nous avons d'autre part examiné en « contraste négatif » des broyats partiellement purifiés de mouches infectées. Cette méthode d'observation permet, en effet, de repérer des particules relativement rares dans la mesure où leur forme est suffisamment caractéristique.

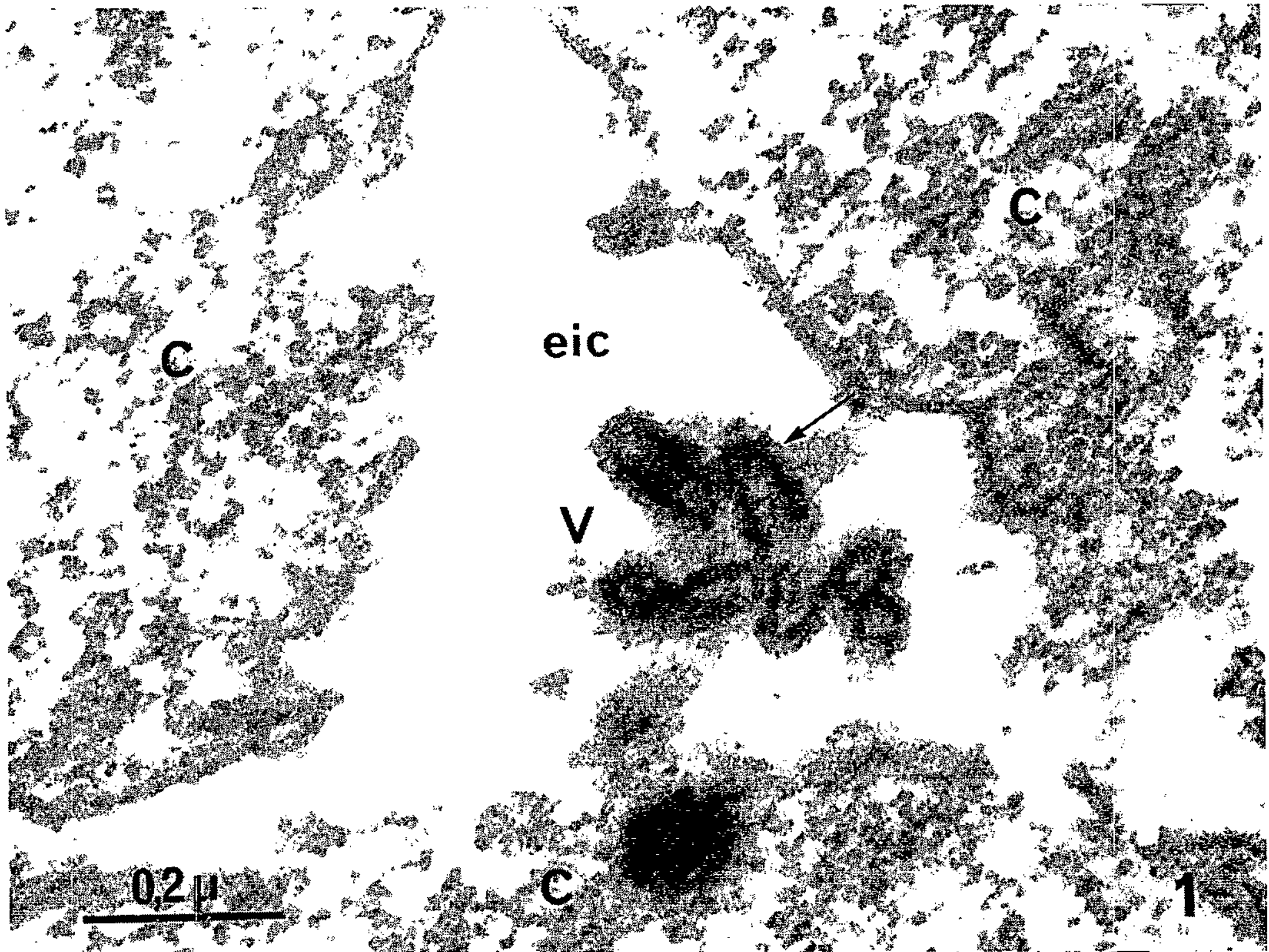
2. Matériel et méthodes. — *Examen de cystes ovariens de mouches stabilisées.* — Nous avons tout d'abord effectué des coupes dans des cystes au stade 10 (4) prélevés dans des drosophiles stabilisées. Ce stade est particulièrement favorable selon Bregliano (3).

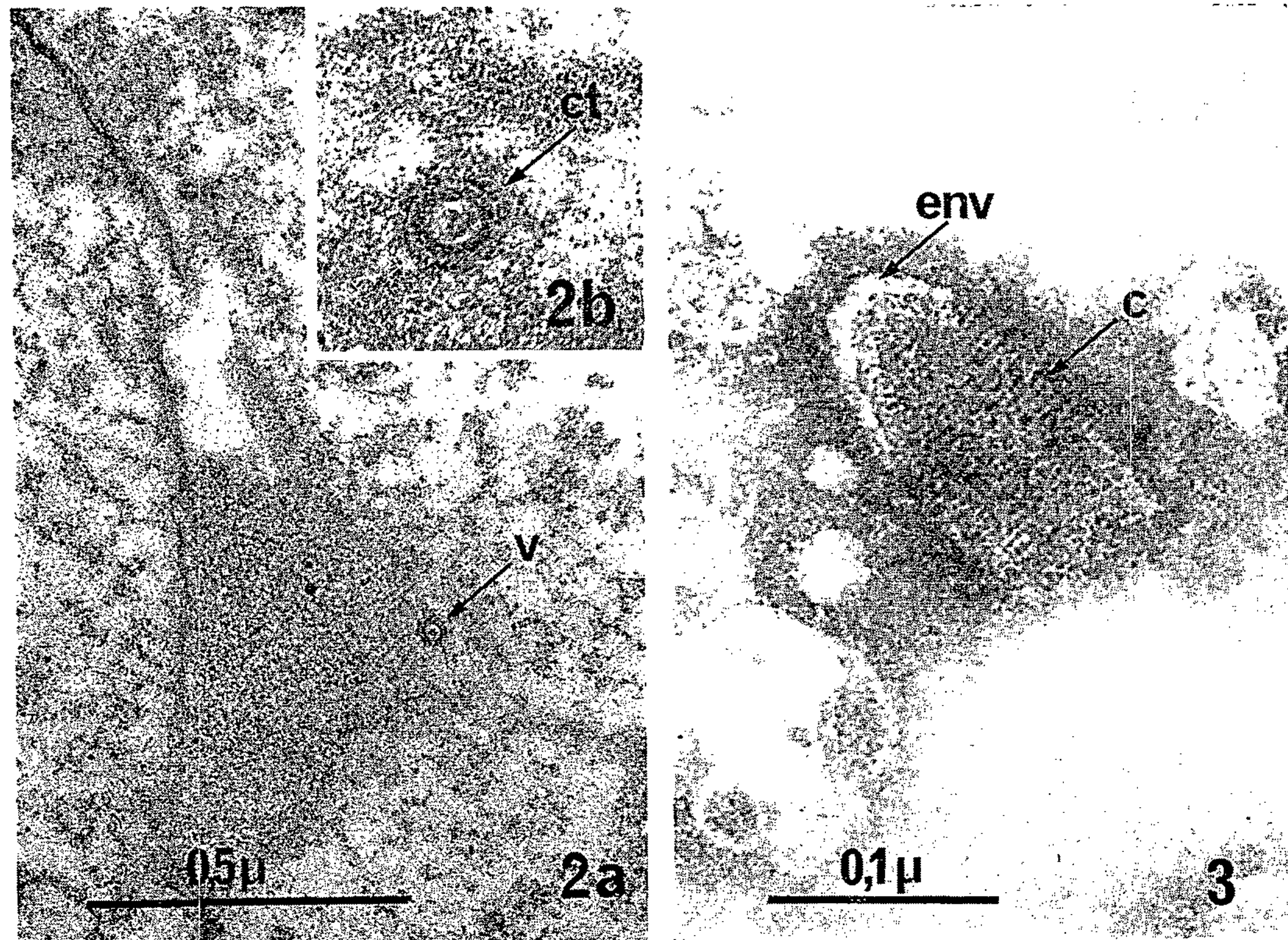
Explication de la Planche.

Fig. 1. — Groupe de virions. Les virions (*V*) s'observent exclusivement dans les espaces intercellulaires (*eic*) situés entre les cellules folliculaires (*C*). Le virion indiqué par la flèche montre sa forme caractéristique en « doigt de gant ». Une telle accumulation de virions est tout à fait exceptionnelle. Double imprégnation au permanganate de potassium et au citrate de plomb. (G × 110 000.)

Fig. 2. — Un virion en coupe transversale. 2 *a*. Le virion (*V*) est fixé perpendiculairement à une membrane cytoplasmique. (G × 51 000.) 2 *b*. Agrandissement d'une portion de la figure 2 *a*. On distingue nettement, sur la coupe transversale du virion (*ct*), la membrane interne et la couche de spicules radiaires externes. (G × 170 000.) Imprégnation au citrate de plomb.

Fig. 3. — Un virion en « contraste négatif ». On distingue une membrane externe, vraisemblablement l'enveloppe (*env*), et le corps central (*c*) probablement formé par une nucléocapside enroulée en hélice. (G × 240 000.) Contraste négatif au phosphotungstate de sodium à pH 6,4.


c
eic
c
V
0,2 μ
c
1


ct
2b
v
0,5μ
2a
env
c
0,1 μ
3

Ayant repéré des particules pouvant correspondre à des virions nous avons alors effectué une vérification systématique.

Dans la descendance d'une femelle non stabilisée, nous avons choisi une unique femelle dont une partie seulement des ovogonies était infectée. Cet individu nous a donc donné deux catégories de descendants femelles, les uns sans virus, donc résistants au gaz carbonique et à descendance exclusivement résistante, les autres stabilisés, donc sensibles au gaz carbonique et à descendance exclusivement sensible. On pouvait donc classer individuellement ces femelles dans l'une ou l'autre de ces deux catégories en soumettant leurs descendants à l'épreuve du gaz carbonique.

Nous avons ainsi pu choisir dix femelles stabilisées et huit femelles sans virus, puis prélever dans chacune d'elles 2 à 10 cystes au stade favorable. Nous étions, par conséquent, en présence de 18 lots de cystes issus de femelles sœurs et nous savions que dans 10 lots tous les cystes étaient infectés par le virus σ alors que dans les autres lots aucun ne l'était.

Les cystes fixés au tétroxyde d'osmium tamponné selon Palade ont été inclus dans l'araldite. Les coupes ont été examinées à l'aide des microscopes R. C. A. EMU 3 C et Philips EM 200 après imprégnation au plomb ([5]) ou double imprégnation au permanganate de potassium et au citrate de plomb ([6]).

Examen en « contraste négatif » de broyats de drosophiles infectées. — Nous avons effectué deux examens différents en utilisant des drosophiles ayant toutes le même génotype. Lors du premier, nous avons utilisé des mouches non stabilisées obtenues par inoculation de virions appartenant à une souche thermosensible du virus, des mouches non infectées constituant les témoins. Lors du deuxième examen, nous avons utilisé des mouches non stabilisées obtenues par inoculation de virions appartenant à une souche virale différente. Les témoins étaient constitués, dans ce cas, par des drosophiles injectées avec un broyat de mouches sans virus.

Nous avons broyé les mouches dans une solution saline de Hanks, centrifugé l'extrait obtenu durant 15 mn sous 1000 g, puis filtré le surnageant sur filtre Millipore HA (pores de 450 mμ). Le filtrat a été ensuite examiné après « coloration négative » par du phosphotungstate de sodium à pH 6,4 au microscope Philips EM 200.

3. Résultats. — L'examen comparé de cystes ovariens de drosophiles stabilisées et de drosophiles sans virus nous a permis, dans un premier temps, de remarquer dans les espaces situés entre les cellules folliculaires des mouches infectées des particules présentant une forme et une structure caractéristiques. Elles étaient, en effet, allongées (*fig.* 1), présentaient une section transversale circulaire (*fig.* 2) et des dimensions relativement constantes (70/140 mμ environ). Les coupes montraient, par ailleurs, sous une couche vraisemblablement, formée de spicules radiaires accolés, une membrane interne dense (*fig.* 2).

L'examen systématique des 18 lots de cystes nous a permis de constater que tous les cystes infectés présentaient, sans exception, de telles particules alors que tous les cystes non infectés en étaient dépourvus. Il s'agissait donc certainement d'éléments associés à l'infection par le virus et très vraisemblablement des virions eux-mêmes.

Nous avons alors essayé de déterminer quelle pouvait être la structure de ces virions et à quel groupe ils pouvaient appartenir. Les particules observées en coupe parfaitement longitudinale présentent une forme en « doigt de gant » comme on peut le deviner sur la figure 1 (flèche). Cette forme, ainsi que le mode de formation par bourgeonnement à la surface des cellules infectées indiquaient une parenté possible avec un virus connu, celui de la stomatite vésiculeuse. L'examen en « contraste négatif » de broyats de mouches infectées confirme très nettement cette hypothèse puisque nous avons observé des virions dont la structure est identique à celle décrite par Howatson et Whitmore (7) dans le cas du virus de la stomatite vésiculeuse. De tels virions n'ont jamais été rencontrés dans les broyats de mouches témoins sans virus.

4. Discussion. — Les particules observées dans les mouches infectées sont incontestablement des virions, aucun élément cellulaire connu ne présentant une telle structure. Étant donné la variété des plans expérimentaux suivis au cours des vérifications, on peut raisonnablement admettre que ces virions correspondent au virus σ, la présence d'un autre virus étant très peu probable.

Les caractéristiques qu'on peut déduire de la structure du virion correspondent d'ailleurs à celles qui ont pu être établies antérieurement. Il s'agit, en effet, d'un virus à enveloppe comme le laissaient prévoir les résultats de N. Plus (8). Le virion est allongé, ce qui explique les anomalies de filtration [Hugon de Scoeux (9)], ses dimensions correspondent à celles établies indirectement par cet auteur. Enfin, les virions sont relativement rares comme l'indiquaient toutes les expériences de dosage biologique.

L'appartenance au groupe du virus de la stomatite vésiculeuse (c'est-à-dire à un groupe voisin des Myxovirus) est clairement indiquée par la forme très particulière du virion. La taille de la cible aux rayons X du virion (10) est d'ailleurs la même pour ces deux virus.

Le virus viendrait donc s'ajouter au virus Cocal (11), au virus de la stomatite vésiculeuse (7) et au virus Egwed [(12), (13)] dans ce groupe très particulier dont le type est le virus de la rage (14).

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Ph. L'Héritier, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 511.
(2) Ph. L'Héritier, *Adv. Virus Res.*, 5, 1957, p. 195.
(3) J. C. Bregliano, *Ann. de Génét.*, 1965, (sous presse).
(4) R. C. King, A. C. Rubinson et R. F. Smith, *Growth*, 20, 1956, p. 121.
(5) E. S. Reynolds, *J. Cell Biol.*, 17, 1963, p. 208.
(6) J. P. Thiery, *J. Microscopie*, 5, (sous presse).

(7) A. F. HOWATSON et G. F. WHITMORE, *Virology*, 16, 1962, p. 466.
(8) N. PLUS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 742.
(9) F. HUGON DE SCOEUX, *Rev. Can. Biol.*, 11, 1952, p. 1.
(10) PH. L'HÉRITIER et N. PLUS, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 192.
(11) J. DITCHFIELD et J. D. ALMEIDA, *Virology*, 24, 1964, p. 232.
(12) L. O. ZWILLENBERG, M. H. JENSEN et H. H. L. ZWILLENBERG, *Arch. ges. Virusforschg.*, 1965, (sous presse).
(13) M. H. JENSEN, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 1965, (sous presse).
(14) P. ATANASIU, P. LÉPINE et P. DRAGONAS, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 809.

(*Laboratoire de Biologie animale* 6, *C. P. E. M.*,
Faculté des Sciences, Paris,
Laboratoire de Synthèse atomique
et d'Optique protonique du C. N. R. S.,
Laboratoire de Biologie Générale, Faculté des Sciences d'Orsay
et *Laboratoire de Génétique des virus du C. N. R. S.*)

SÉROLOGIE. — *Présence d'un auto-anticorps anti-β-lipoprotéine dans un sérum de myélome.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Beaumont, Bernard Jacotot, Claude Vilain** et Mme **Violette Beaumont**, présentée par M. Bernard Halpern.

Dans le sérum d'un homme de 57 ans atteint de myélome plasmocytaire avec paraprotéinémie de type γ_1 A, hyperlipidémie et xanthomatose, on a trouvé un facteur qui a tous les caractères d'un anticorps anti-β-lipoprotéine. En milieu gélifié, cet anticorps précipite toutes les β-lipoprotéines humaines auxquelles il a été opposé, ainsi que celles du patient lui-même. Il ne précipite pas les α-lipoprotéines humaines provenant des mêmes sujets. Aucun autre anticorps antihumain n'a été trouvé dans le sérum de ce patient au cours de ces expériences et le contexte permet de supposer qu'il pourrait s'agir d'un auto-anticorps. Sa présence dans le sang de ce malade a pour conséquence la formation *in vivo* de complexes plus ou moins solubles dont l'épuration est ralentie et qui ont tendance à s'accumuler dans le sang circulant expliquant l'hyperlipidémie et la xanthomatose.

On n'a pas encore clairement expliqué le mécanisme des associations moléculaires [(1), (2)] qui unissent parfois les γ-paraprotéines myélomateuses à d'autres protéines du sérum.

Chez un homme de 57 ans (M. G.), on a trouvé (3) un myélome plasmocytaire avec paraprotéinémie de type γ_1A, xanthomatose et hyperlipidémie — des associations entre la paraprotéine et toutes les β-lipoprotéines du sérum, quelle que soit leur densité — un ralentissement considérable de l'épuration des β-lipoprotéines circulantes.

Cette Note rapporte la découverte dans le sérum de ce malade, et avant toute transfusion de sang, d'un facteur qui a les caractères d'un anticorps anti β-lipoprotéine et permet de proposer une explication immunologique des associations moléculaires correspondantes et de leurs conséquences métaboliques.

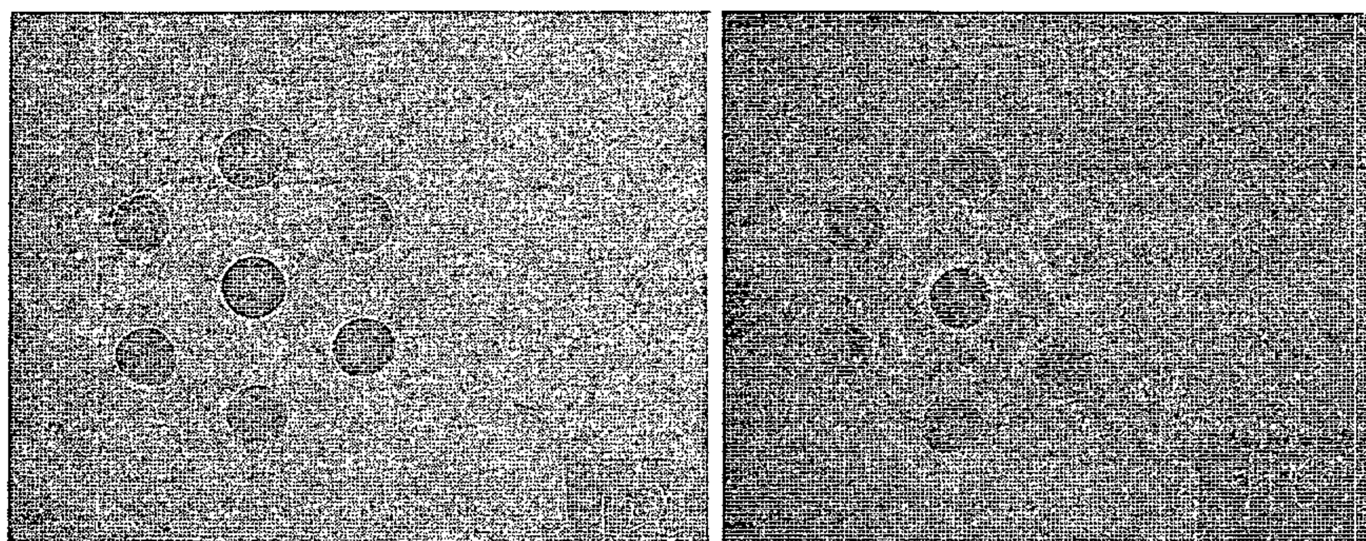
Méthodes. — Les anticorps précipitants ont été recherchés selon la méthode de double diffusion en gélose d'Ouchterlony (4) et d'immunoélectrophorèse de Grabar et Williams (5), avec l'Ionagar n° 12 L 12, Oxoid en solution à 1 % dans un tampon Véronal pH 8,6. Le temps de développement des arcs a varié de 12 à 24 h. On les a colorés au Soudan et à l'Amido-Schwartz.

Pour ces expériences on a utilisé : 1° le sérum du patient (S. G...) entier ou débarrassé de ses α et β-lipoprotéines par ultracentrifugation pendant 40 h dans un milieu de D = 1,21 ; 2° le sérum entier ou débarrassé des lipoprotéines de trois sujets normaux et de quatre sujets atteints de diverses formes de xanthomatose avec hyperlipidémie ; 3° comme antigènes : *a.* des sérums humains entiers, contenant leurs lipoprotéines; *b.* des lipoprotéines de D < 1019 (LDLL) et de D 1019 à 1063 (LDLH) qui correspondent toutes deux antigéniquement aux β-lipoprotéines ; des lipoprotéines de D 1080 à 1,21 (HDL) qui correspondent antigéniquement

aux α_1-lipoprotéines. Ces lipoprotéines ont été préparées par ultracentrifugation à partir du sérum du patient, des trois sujets normaux, et des quatre xanthomateux.

Résultats. — La double diffusion a montré : 1° que S. G. : *a.* précipite ses propres β-lipoprotéines ainsi que celles des trois sujets normaux et des quatre xanthomateux étudiés. Les arcs sont plus nets lorsqu'on emploie S. G. débarrassé de ses lipoprotéines et comme antigène les LDLH pures; *b.* ne précipite pas les α-lipoprotéines provenant des mêmes sujets; 2° que les autres sérums humains étudiés ne précipitent pas les β- ou α-lipoprotéines humaines, même lorsqu'ils sont préalablement débarrassés de leur propres lipoprotéines.

L'immuno-électrophorèse a montré que S. G. utilisé comme source d'anticorps et mis en présence de sérum humain total provenant de M. G.,



Photographie de deux expériences de double diffusion. Au centre : le sérum G... débarrassé de ses lipoprotéines. A la périphérie du n° 116 : six sérums humains entiers; du n° 122 : les lipoprotéines (LDLH) provenant de ces six sérums humains.

de sujets normaux ou de xanthomateux produit un seul arc de précipitation qui prend fortement le noir Soudan et correspond à la β-lipoprotéine.

Commentaires. — Les réactions d'immunoprécipitation obtenues en gélose avec S. G. donnent des arcs clairs et sont reproductibles. Il est logique de les attribuer à la présence dans le sérum de ce patient d'anticorps anti-β-lipoprotéine. Comme cet anticorps précipite les β-lipoprotéines du sujet lui-même et comme d'autre part, il a été trouvé avant toute transfusion de sang chez une personne qui n'a jamais reçu d'injection de sérums ou de produits du sang, on peut aussi avancer qu'il s'agit d'un auto-anticorps.

Cet anticorps qui pourrait être du groupe γ_1 A est responsable de la formation *in vivo* dans le sérum de ce patient de complexes plus ou moins solubles avec la β-lipoprotéine et dans lesquels on a effectivement trouvé de la γ_1 A-globuline. C'est peut-être, dans un mécanisme immunologique analogue, qu'on trouvera l'explication des autres associations

moléculaires qui ont été vues dans le sérum des myélomes, notamment avec l'albumine, l'haptoglobine et le fibinogène.

Les complexes ainsi formés ont un métabolisme beaucoup plus lent que la β-lipoprotéine normale. Ce fait qui a été mis en évidence à l'aide de l'épreuve d'hypervitaminémie A provoquée ([3]) explique l'accumulation des lipides dans le sérum du patient et sa xanthomatose. En outre, il donne une vue unique des conséquences d'une réaction antigène anticorps sur le métabolisme de l'antigène lui-même et pourrait éclairer certains aspects du métabolisme des lipoprotéines.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) J. Heremans, *Les globulines sériques du système* γ, Masson, Paris, 1960, p. 200 à 212.
([2]) L. A. Lewis et I. M. Page, *Amer. J. Med.*, 38, 1965, p. 286.
([3]) J. L. Beaumont, B. Jacotot, V. Beaumont, J. Warnet et C. Vilain, *Myélome, hyperlipidémie et xanthomatose*, Communication à la Société française d'Hématologie, 15 mars 1965, à paraître in *Nouvelle Revue française d'Hématologie*, 1965.
([4]) O. Ouchterlony, *Acta Path. Microbiol. Scandinav.*, 32, 1953, p. 231.
([5]) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. Biophys. Acta*, 10, 1955, p. 67.

(*Groupe de Recherches sur l'Athérosclérose de l'I.N.S.E.R.M., Hôpital Boucicaut, Paris, 15e.*)

IMMUNOLOGIE. — *Influence du chauffage sur diverses propriétés de la saponine et, en particulier, sur son pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Pierre Lallouette** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Clément Bressou.

Dans une précédente Communication [1] nous avons montré que le chauffage de 30 mn à 70° n'a aucune action sur le pouvoir hémolytique de la saponine.

Au cours de nouveaux essais nous avons recherché l'influence du chauffage, d'une part sur le pouvoir phlogistique et léthal de la saponine, d'autre part sur son pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité.

Influence du chauffage sur le pouvoir phlogistique et léthal de la saponine. — Nos essais ont porté sur des groupes de 12 souris Swiss de 16 à 20 g en bon état sanitaire. On injecte dans le coussinet plantaire du membre postérieur droit 0,05 ml d'une solution à 5 % de différents échantillons de saponine, non chauffés ou chauffés 30 mn à 70°, 1 h à 70° ou 30 mn à 100°.

Le contrôle expérimental s'effectue 24 h après l'injection de saponine. Les pattes arrières de tous les animaux, morts ou survivants, sont coupées au niveau de l'articulation tibio-tarsienne.

Pour chaque groupe d'animaux le poids de l'œdème est déterminé par différence entre le poids des pattes injectées et celui des pattes témoins.

Par ailleurs, nous déterminons le volume de l'œdème, provoqué sur les groupes d'animaux, par différence également entre le volume des pattes injectées et le volume des pattes témoins, la mesure étant faite dans une éprouvette graduée dans laquelle on introduit un volume connu d'eau [2].

Tableau I.

Produit injecté.	Dose minimale hémolytique.	Pouvoir phlogistique. Poids de l'œdème (mg).	Volume de l'œdème (ml).	Nombre de souris mortes en 24 h.
Saponine n° 4 non chauffée	1/750	1040	1	3
» » chauffée 30 mn à 70°	1/750	1016	0,9	0
» » » 1 h à 70°	1/750	1071	1,05	1
» » » 30 mn à 100°	1/750	1013	1,2	2
» n° 5 non chauffée	1/4000	1163	1,2	1
» » chauffée 30 mn à 70°	1/4000	1090	1,1	3
» » » 1 h à 70°	1/4000	1229	1,2	2
» » » 30 mn à 100°	1/4000	1099	1,1	2
» n° 6 non chauffée	1/7000	692	1,25	10
» » chauffée 30 mn à 70°	1/7000	896	0,85	6
» » » 1 h à 70°	1/7000	755	0,8	9
» » » 30 mn à 100°	1/7000	756	0,65	7

TABLEAU II.

Série.	N° des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Série I : Anatoxine seule..........	17	+ 1- 2
	1	+ 2- 3
	35	+ 2- 3
	57	+ 7-10
	65	+ 1- 2
	Mélange sérums	+ 2- 3
Série II : Anatoxine + saponine non chauffée..........	27	+ 15-20
	5	+ 20-30
	63	+ 15-20
	13	+ 20-30
	51	+ 10-15
	Mélange sérums	+ 15-20
Série III : Anatoxine + saponine chauffée 30 mn à 70°...	33	+ 10-15
	49	+ 15-20
	61	+ 15-20
	7	+ 10-15
	15	+ 15-20
	Mélange sérums	15
Série IV : Anatoxine + saponine chauffée 1 h à 70°.......	19	+ 20-30
	41	+ 20-30
	43	+ 15-20
	9	+ 15-20
	11	+ 20-30
	Mélange sérums	+ 20-30
Série V : Anatoxine + saponine chauffée 30 mn à 100°...	47	+ 10-15
	67	+ 15-20
	55	+ 10-15
	25	+ 20-30
	53	+ 20-30
	Mélange sérums	+ 15-20

Le tableau I résume quelques-uns des résultats que nous avons obtenus.

Il apparaît, à l'examen de ce tableau, que le chauffage ne semble pas avoir d'action nette sur le pouvoir phlogistique et léthal de la saponine aux doses utilisées.

Influence du chauffage sur le pouvoir adjuvant de l'immunité de la saponine. — Vingt-cinq lapins, dont le sérum ne renfermait aucune trace d'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle, ont été répartis en cinq séries de chacune cinq animaux. Ils ont été immunisés selon le protocole ci-dessous, recevant chacun, à 4 jours d'intervalle, trois injections de 1, 2 et 4 ml des mélanges suivants :

Série I : 30 ml anatoxine staphylococcique n° 4341 (dose combinée hémolytique = + 0,15 — 0,20) + 0,6 ml d'eau physiologique.

Série II : 30 ml anatoxine staphylococcique n° 4341 + 0,6 ml solution de saponine n° 1 à 10 % non chauffée.

Série III : 30 ml anatoxine n° 4341 + 0,6 ml solution de saponine n° 1 à 10 % chauffée 30 mn à 70°.

Série IV : 30 ml anatoxine n° 4341 + 0,6 ml solution de saponine n° 1 à 10 % chauffée 1 h à 70°.

Série V : 30 ml anatoxine n° 4341 + 0,6 ml solution de saponine n° 1 à 10 % chauffée 30 mn à 100°.

Les réactions observées sont les suivantes : nulles pour la série I, assez marquées pour la série II, plus importantes pour les séries III, IV et V.

Tous les animaux ont été saignés 7 jours après la dernière injection d'antigène et l'antitoxine staphylococcique titrée, par la méthode hémolytique, dans les mélanges des sérums de chaque série et dans chaque sérum séparément.

Les résultats de ces titrages sont consignés dans le tableau II.

Il ressort de l'ensemble de nos résultats que, dans nos conditions expérimentales, le chauffage — qui se montre sans action sur les pouvoirs hémolytique, phlogistique et léthal de la saponine aux doses utilisées — ne modifie en rien son pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité.

Du point de vue pratique, il apparaît donc possible d'utiliser comme adjuvant de l'immunité des solutions de saponine stérilisées par le chauffage.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. Richou, R. Jensen et Cl. Belin, *Revue d'Immunologie*, 28, 1964, p. 49.

(2) *Voir*, à ce propos, notre Note : P. Lallouette, R. Richou et Mme N. Mantel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1461.

(R. R. : 36, *allée des Haras, Vaucresson, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Caractérisation des polysomes de cellules de Mammifères cultivées* in vitro. Note (*) de MM. **Armand Tavitian** et **Michel Boiron**, présentée par M. Léon Binet.

Les polyribosomes de différentes cellules propagées en culture de tissus ont été étudiés sans qu'apparaissent de différences notables entre cellules cancéreuses et non cancéreuses. L'actinomycine D inhibe toute incorporation de ^{32}P dans les structures polysomiques, sauf dans une lignée cellulaire chroniquement infectée par le virus de Rauscher.

Dans le but d'étudier certaines interrelations métaboliques lors des infections virales, nous avons cherché à caractériser les polyribosomes de différentes cellules de Mammifères cultivées *in vitro*.

Techniques. — *Culture de cellules.* — Les cellules sont cultivées en couche monocellulaire dans un milieu à l'hydrolysat de caséine ou le milieu de Eagle 1955, additionné de 15 % de sérum de veau. Nous avons utilisé, d'une part des fibroblastes embryonnaires de souris BALB/c et C 3 H; d'autre part différentes cellules en lignée continue : KB; lignée MT (cellules embryonnaires de hamster transformées *in vitro* par le DNA infectieux du virus SV 40); lignée JLS-V 5 (cellules de rate et de thymus de souris BALB/c) chroniquement infectée par le virus de Rauscher; lignée JLS-V 6, lignée contrôle non infectée.

Préparation des polyribosomes. — Les cellules sont habituellement prélevées en phase exponentielle de croissance, mais parfois 5 à 7 jours après la mise en culture. Nous avons adopté une technique dérivée de celle de Wettstein (1), utilisant les couches superposées (2 M et 0,5 M) de saccharose. Les cellules sont broyées à l'ultra-turrax pendant 0,5 s puis homogénéisées doucement dans un Potter téflon-verre dans le milieu TKM (0,05 M Tris pH 7,6, 0,025 M KCl et 0,005 M $MgCl_2$) contenant du saccharose 0,25 M, à raison de 2 ml de tampon par gramme de culot cellulaire. L'homogénat est centrifugé une première fois à 800 g pendant 10 mn; le culot resuspendu dans le tampon (1 ml par gramme initial) est rehomogénéisé doucement dans le Potter téflon puis recentrifugé de même; le second surnageant est alors joint au premier.

Marquage au ^{32}P. — Les cellules sont placées dans un milieu à l'hydrolysat de caséine tamponné au Tris auquel on ajoute du sérum préalablement dyalisé pour éliminer le phosphore; 5 μCi de ^{32}P par millilitre de milieu ont été utilisés et l'incorporation arrêtée à divers temps par adjonction de milieu glacé et récolte au froid.

Action de l'actinomycine D. — L'actinomycine D est ajoutée au milieu 1 ou 2 h avant l'incorporation du ^{32}P à raison de 0,3 μg/ml.

Centrifugation en gradient de densité saccharose. — L'équivalent de 0,750 mg de RNA (15 D. O. mesurées à 260 mμ) est étendu sur un

gradient de 30 ml de saccharose variant linéairement de 10 à 40 %. Les gradients sont centrifugés pendant 2 h à 25 000 t/mn dans le rotor SW 25 d'une Spinco L 2. La distribution des structures ribosomiques est mesurée dans des microcuves adaptées au spectrophotomètre Beckman D. U. et la radioactivité est comptée dans un Packard à scintillation liquide, soit par précipitation à l'acide trichloracétique à froid (5 %), soit par récolte directe dans la solution de Bray (2).

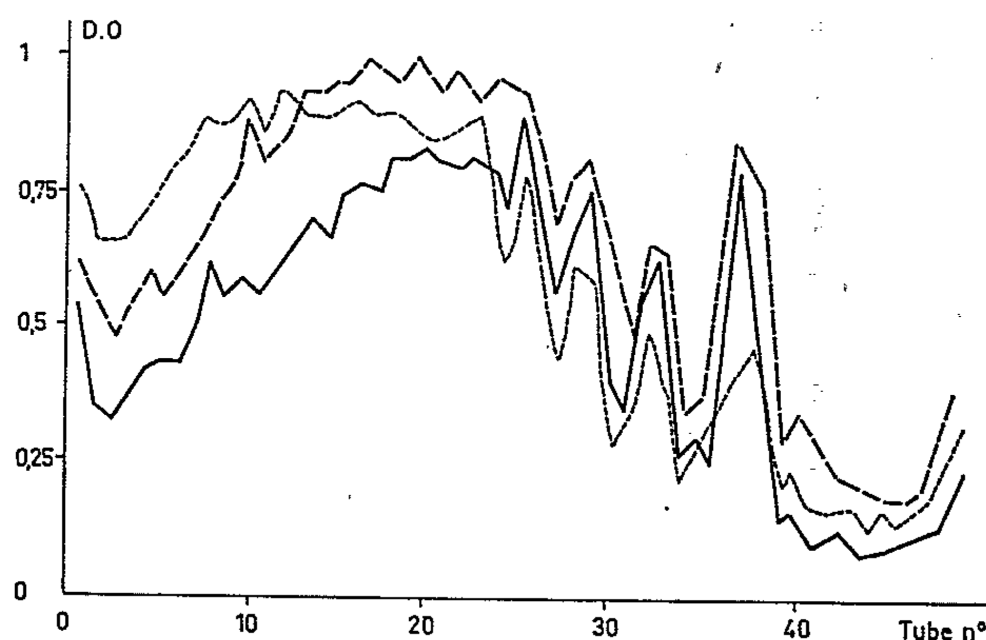


Fig. 1. — Profils polyribosomiques des souches MT — — — —, JLS-V 5 - - - - - - - - et KB ————. Centrifugation en gradient de saccharose 10-40 %, 2 h à 63 000g; absorption mesurée à 260 mμ.

Centrifugation analytique. — Les échantillons contenant 3 à 8 mg de ribosomes par millilitre sont centrifugés dans une centrifugeuse Spinco analytique modèle E à 29 500 t/mn en « Schlieren ».



Fig. 2. — Polyribosomes de cellules MT, diagramme Schlieren. Centrifugation à 29 500 t/mn; angle, 76°; température, 20°C.

RÉSULTATS. — On obtient par la méthode utilisée 1,5 à 2 mg d'équivalent RNA par gramme de culot cellulaire initial (35 D. O.). Le spectre d'absorption présente un rapport 260 mμ/235 mμ de 1,6.

Profils polysoniques. — Après centrifugation en gradient saccharose, 90 % environ des ribosomes sont lourds ($S \geqq 120$) et l'on peut séparer les premiers pics jusqu'au pentamère.

Nous n'avons pas observé de différence fondamentale entre les diagrammes des diverses souches cellulaires étudiées (*fig.* 1). Cependant, le vieillissement des cultures conduit à une augmentation notable des monomères. Les diagrammes « Schlieren » à 20°C d'un extrait polyribo-

somique de la lignée MT montrent, en plus du monomère 78 S, cinq autres frontières qui ont des valeurs de 115, 145, 170, 190 et 210 S (*fig.* 2), correspondant vraisemblablement aux dimères, trimères, tétramères, pentamères et hexamères des 78 S. Les structures supérieures à 210 S ne peuvent être objectivées.

Incorporation du ^{32}P *en culture et effet de l'actinomycine* D. — Après 3 h d'incorporation de ^{32}P, les pics de radioactivité spécifique sont superposables à ceux de densité optique (*fig.* 3). Après 30 mn d'incorporation aucune radioactivité ne se retrouve sur les monomères et les dimères. Des pics aigus d'activité spécifique faible (80 à 100 c. p. m.) sont observés

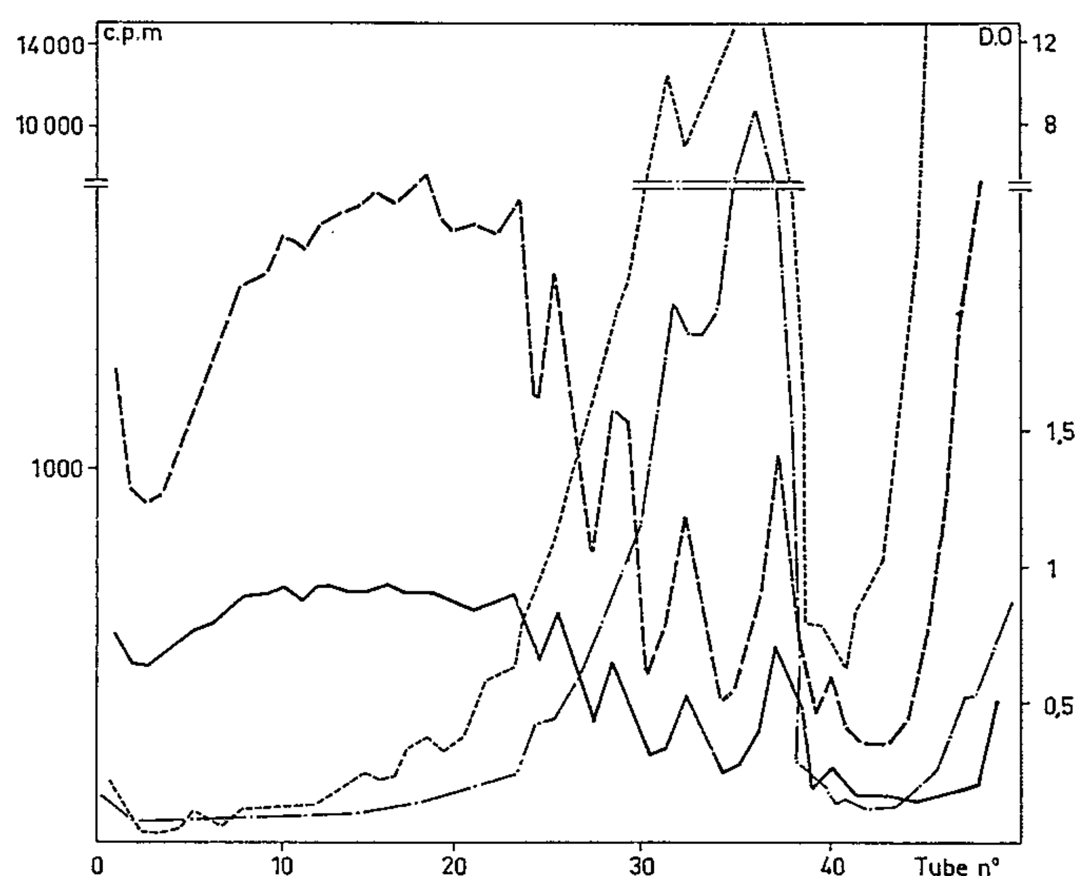


Fig. 3. — Polyribosomes des cellules JLS-V 5 : ———— densité optique; - - - - - - - c. p. m. —·—·— D. O. après 0,1 μg/ml de RNase. - - - - - - - c. p. m. après 0,1 μg/ml de RNase.

sur les structures plus polymérisées. Ces pics sont très vite masqués à mesure que l'incorporation continue; l'augmentation de la radioactivité est alors uniforme sur tous les pics ribosomiques. La ribonucléase ajoutée à la suspension ribosomique 15 mn avant la centrifugation en gradient de densité, à la concentration de 0,1 μg/ml au froid à 4°C, dépolymérise la presque totalité des structures en donnant des monomères et des dimères (*fig.* 3). L'actinomycine D arrête toute incorporation de ^{32}P quelle que soit la durée du marquage. Après 8 h, la proportion relative des polyribosomes lourds est moins importante et 24 h après on ne retrouve plus de polyribosomes décelables. Dans la lignée JLS-V 5, cependant, un pic de radioactivité subsiste vers 400 à 450 S, 5 h après l'adjonction d'actinomycine (*fig.* 4).

Discussion. — Les particules que nous avons extraites des cellules animales en culture ont une sensibilité comparable à la RNase et des coefficients de sédimentation similaires aux autres polyribosomes extraits de cellules de Mammifères, foie de rat en particulier [(1), (3), (4), (5)].

La proportion des polyribosomes caractérisables en centrifugation analytique ou en gradient de densité est plus importante que celle obtenue dans les cellules HeLa par certains auteurs ([6]). Nous n'avons pu, jusqu'à présent, objectiver de différence particulière entre cellules normales et cancéreuses cultivées *in vitro*. Certains auteurs ([7]) ont signalé des différences entre les

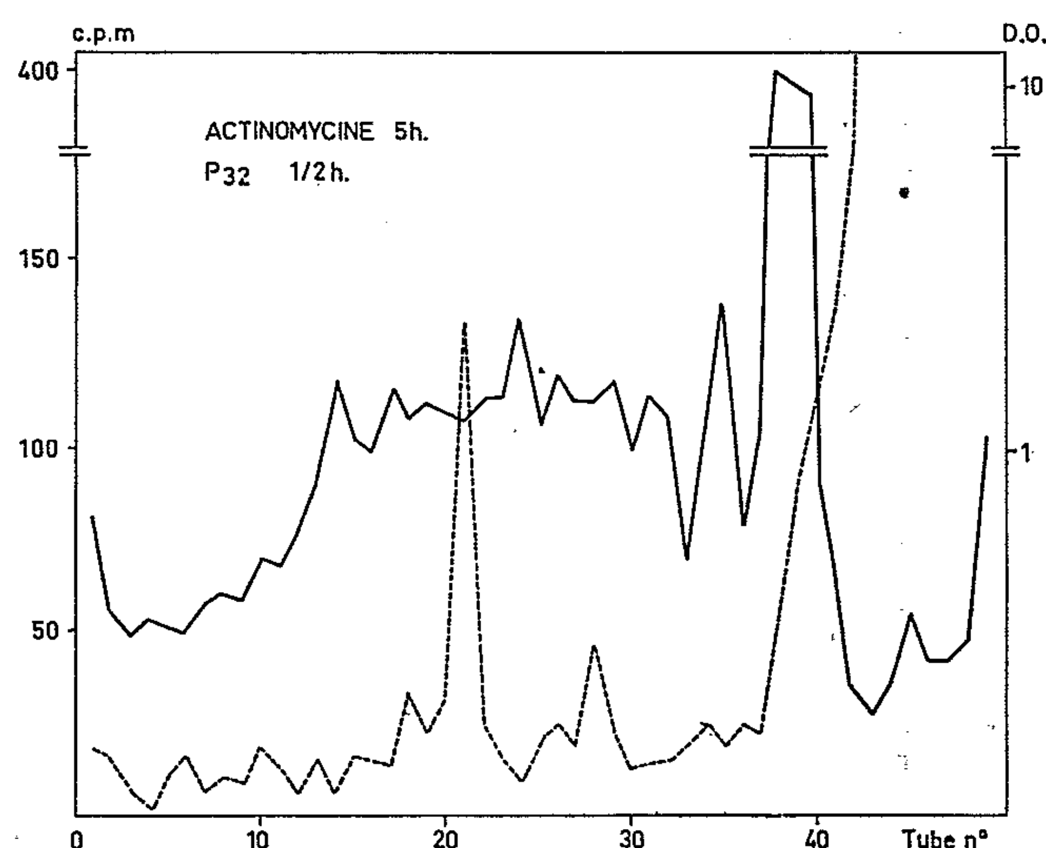


Fig. 4. — D. O. ———— et c. p. m. - - - - - - - des polysomes de la lignée JLS-V 5, 5 h après l'adjonction de 0,3 μg/ml d'actinomycine à la culture et incorporation de ^{32}P, 30 mn avant l'extraction.

profils polyribosomiques du foie normal et de divers hépatomes du rat; mais de nombreux facteurs extrinsèques peuvent causer ces différences. La persistance d'un pic de radioactivité vers 400 S dans la lignéz JLS-V 5, après 5 h d'actinomycine, son absence dans la lignée JLS-V 6 et dans toutes les autres souches cellulaires étudiées, peuvent faire penser à une organisation polyribosomique de spécificité virale. Sa signification est actuellement à l'étude : cette lignée produit, en effet, le virus de Rauscher de façon continue et réalise un système « carrier state » ([8]).

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) F. O. Wettstein, T. Staeheln et H. Noll, *Nature*, 197, 1963, p. 430.
([2]) G. A. Bray, *Ann. Biochem.*, 1, 1960, p. 279.
([3]) P. A. Marks, E. R. Burka et D. Schlessinger, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 2163.
([4]) H. R. Henney et J. Stork, *J. Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 1050.
([5]) M. Schaechter, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 561.
([6]) S. Penman, K. Scherrer, Y. Becker et J. E. Darnell, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 654.
([7]) T. E. Webb. G. Blobel et V. R. Potter, *Cancer Res.*, 24, 1964, p. 1229.
([8]) B. Wright et J. C. Lasfargues, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 5, 1964, p. 70.

(*Laboratoire d'Hématologie expérimentale,*
Institut de Recherches sur les leucémies, Hôpital Saint-Louis,
40, rue Bichat, Paris, 10e.)